

| L Number | Hits | Search Text | DB | Time stamp |
|----------|--------|--|---|------------------|
| 1 | 356643 | phenol or phenolic | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/26 07:16 |
| 2 | 31769 | furan | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/26 07:16 |
| 3 | 367765 | epoxy | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/26 07:16 |
| 4 | 1721 | ((phenol or phenolic) same furan same epoxy | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/26 07:16 |
| 5 | 39194 | carbon near carbon | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/26 07:16 |
| 6 | 1721 | ((phenol or phenolic) same furan same epoxy) and ((phenol or phenolic) same furan same epoxy) | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/26 07:16 |
| 7 | 119 | ((phenol or phenolic) same furan same epoxy) and (carbon near carbon) | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/26 07:16 |
| 8 | 41025 | (filament or fibre or fiber) near5 (wound or winding) | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/26 07:17 |
| 9 | 9 | ((phenol or phenolic) same furan same epoxy) and (carbon near carbon)) and ((filament or fibre or fiber) near5 (wound or winding)) | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/26 07:19 |
| 10 | 274 | ((phenol or phenolic) same furan same epoxy) same (impregnation or impregnated or coated or coating) | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/26 07:19 |
| 11 | 12 | ((filament or fibre or fiber) near5 (wound or winding)) and ((phenol or phenolic) same furan same epoxy) same (impregnation or impregnated or coated or coating)) | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/26 07:20 |
| 12 | 1 | (carbon near carbon) and (((filament or fibre or fiber) near5 (wound or winding)) and ((phenol or phenolic) same furan same epoxy) same (impregnation or impregnated or coated or coating))) | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/26 07:20 |

| L Number | Hits | Search Text | DB | Time stamp |
|----------|---------|---|---|------------------|
| 1 | 51563 | crucible | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/23 07:50 |
| 2 | 157 | thermostructural | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/23 07:50 |
| 3 | 8 | crucible and thermostructural | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/23 07:52 |
| 4 | 468929 | plug | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/23 07:52 |
| 5 | 1525 | crucible and plug | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/23 07:53 |
| 6 | 1098158 | carbon | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/23 07:53 |
| 7 | 150492 | graphite | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/23 07:53 |
| 8 | 1173460 | carbon or graphite | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/23 07:53 |
| 9 | 838 | (carbon or graphite) and (crucible and plug) | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/23 07:53 |
| 10 | 571 | crucible same plug | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/23 07:54 |
| 11 | 257 | ((carbon or graphite) and (crucible and plug)) and (crucible same plug) | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/23 08:00 |
| 12 | 114489 | carbon near3 carbon | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/23 08:00 |
| 13 | 8846 | ceramic near3 matrix | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/23 08:01 |
| 14 | 122354 | (carbon near3 carbon) or (ceramic near3 matrix) | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB | 2003/10/23 08:01 |

| | | | | |
|----|-------|---|---|------------------|
| 15 | 10730 | ((carbon near3 carbon) or (ceramic near3 matrix)) same composite | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB | 2003/10/23 08:01 |
| 16 | 45 | plug same (((carbon near3 carbon) or (ceramic near3 matrix)) same composite) | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB | 2003/10/23 08:09 |
| 17 | 26 | ("2252986" "2482925" "2583396" "2722734" "2951506" "3551234" "3616117" "3986913" "4235952" "4256790" "4350728" "4409270" "4507011" "4554036" "4737330" "4793879" "4861643" "4916880" "4984347" "5023987" "5093171" "5102723" "5190611" "5268338" "5320494" "5350447").PN. | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB | 2003/10/23 08:07 |
| 18 | 269 | crucible near7 plug | USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB | 2003/10/23 08:09 |

JAftergut_Job_1_of_1

Printed by HPS Server
for

EAST

Printer: cp3_6c23_gbgqptr

Date: 03/05/03

Time: 08:09:46

Document Listing

| Document | Selected Pages | Page Range | Copies |
|---------------|----------------|------------|--------|
| US20020185061 | 14 | 1 - 14 | 1 |
| US006136094 | 16 | 1 - 16 | 1 |
| JP410152391A | 12 | 1 - 12 | 1 |
| WO000138255 | 23 | 1 - 23 | 1 |
| Total (4) | 65 | - | - |

CLIPPEDIMAGE= JP410152391A

PAT-NO: JP410152391A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10152391 A

TITLE: CRUCIBLE FOR PULLING UP SINGLE CRYSTAL AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: June 9, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAMAJI, MASATOSHI
NAGAOKA, KATSUhide
HIRAOKA, TOSHIJI
MATSUMOTO, TSUYOSHI
ISHIKAWA, TOMOJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOYO TANSO KK

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP09171365

APPL-DATE: June 27, 1997

INT-CL (IPC): C30B015/10;C04B035/83 ;C30B029/06
;H01L021/208

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a crucible for pulling up a single crystal having not only, a cylindrical body part but also a bowl-like bottom part composed of C/C composite material reinforced by filament-winding method.

SOLUTION: This crucible for pulling up a single crystal composed of a fiber-reinforced carbon composite material is constituted of two or more suits of combinations obtained by combining filament windings of not only a

circumferential direction reinforcing layer 23 but also axial direction reinforcing layers 22 and 26. The axial direction reinforcing layers 22 and 26 are formed by at least one of a level-winding 26 or a polar-winding 22 having 0° ; -10° ; winding angle against a center axis 16, and the circumferential direction reinforcing layer 23 is formed by at least one of a parallel winding 23 or a helical winding having 70° ; -90° ; winding angle against the center axis. The axial direction reinforcing layers 22 and 26 cover the center 17 of the bottom, and thereby the crucible having no hole and integrally composed of C/C composite material is obtained. A thermally decomposing carbon penetrates and also covers the surface of the C/C composite material.

COPYRIGHT: (C)1998, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-152391

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月9日

| (5) Int.Cl.* | 識別記号 | F I |
|----------------|-------|------------------|
| C 3 0 B 15/10 | | C 3 0 B 15/10 |
| C 0 4 B 35/83 | | 29/06 5 0 2 B |
| C 3 0 B 29/06 | 5 0 2 | H 0 1 L 21/208 P |
| H 0 1 L 21/208 | | C 0 4 B 35/52 E |

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-171365

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月27日

(31) 優先権主張番号 特願平8-188160

(32) 優先日 平8(1996) 6月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-280138

(32) 優先日 平8(1996) 9月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000222842
東洋炭素株式会社
大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号

(72) 発明者 山地 雅俊
香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋炭素株式会社大野原技術開発センター内

(72) 発明者 長岡 勝秀
香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋炭素株式会社大野原技術開発センター内

(72) 発明者 平岡 利治
香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋炭素株式会社大野原技術開発センター内

(74) 代理人 弁理士 堀 良之

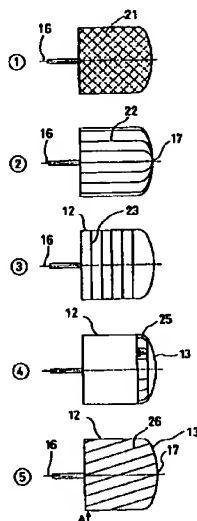
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単結晶引き上げ用ルツボ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 シリンダ状の胴部のみならずボウル状の底部もフィラメントワインディング法で強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを提供することにある。

【解決手段】 本発明は、フィラメントワインディングを、周方向強化層23のみならず軸方向強化層22, 26を組み合わせて、これらの組み合わせを2組以上とする炭素繊維強化炭素複合材製の単結晶引き上げ用ルツボ及びその製造方法である。軸方向強化層22, 26 は中心軸16に対する巻き付け角が $0^{\circ} \sim 10^{\circ}$ のレベル巻26き又はボラ巻22の少なくとも一つで形成でき、周方向強化層23は中心軸16に対する巻き付け角が $70^{\circ} \sim 90^{\circ}$ のパラレル巻23又はヘリカル巻きの少なくとも一つで形成できる。軸方向強化層22, 26 が底部の中心17を覆うことで、孔無しの一体でC/C複合材製ルツボになる。このようなC/C複合材の表面に、熱分解炭素を含浸させるとともに被覆させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、

前記炭素繊維を引き揃え、前記胴部を通過するように周方向に沿って巻き付けた周方向強化層と、前記炭素繊維を引き揃え、前記底部に掛けられ前記胴部に至るように軸方向に沿って巻きかけた軸方向強化層と、

を備えてなる単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項2】 前記軸方向強化層は前記底部の中心を覆って設けられ、前記底部は孔無しの一体で形成された請求項1に記載の単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項3】 前記周方向強化層は中心軸に対する巻き付け角が $70^{\circ} \sim 90^{\circ}$ の平行巻き又はヘリカル巻きの少なくとも一つで形成され、前記軸方向強化層は中心軸に対する巻き付け角が $0^{\circ} \sim 10^{\circ}$ のレベル巻き又はボア巻きの少なくとも一つで形成される請求項1に記載の単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項4】 前記周方向強化層と前記軸方向強化層の組み合わせが、複数組重ねられた請求項3に記載の単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項5】 前記胴部と前記底部の最内層は、炭素繊維クロスの張り付けにより形成されている請求項1に記載の単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項6】 前記炭素繊維強化炭素複合材の表面には、熱分解炭素が含浸されるとともに被覆されている請求項1に記載の単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項7】 シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、

前記炭素繊維を引き揃えて巻き付けた周方向の強化層と、前記炭素繊維を引き揃えて前記底部に掛けられた軸方向の強化層との多層構造を備え、前記底部は孔無しの一体である単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項8】 シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、

前記炭素繊維を引き揃えて巻き付けた周方向の強化層と、前記炭素繊維を引き揃えて前記底部に掛けられた軸方向の強化層との多層構造を備え、前記炭素繊維強化炭素複合材の表面には、熱分解炭素が含浸されるとともに被覆されている単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項9】 シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、

前記炭素繊維を引き揃え、前記底部に掛けられ前記胴部に至るように巻きかけた第1強化層と、

前記炭素繊維のシートの枚数を、前記底部のうち前記胴部に隣接する部分に環状に張りつけた第2強化層と、

前記炭素繊維を引き揃え、前記胴部の周方向に沿って巻き付けた第3強化層とを備えてなる単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項10】 前記第1強化層は前記底部の中心を覆って設けられ、前記底部は孔無しの一体で形成された請求項9に記載の単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項11】 前記第1強化層は中心軸に対する巻き付け角が $0^{\circ} \sim 10^{\circ}$ のレベル巻き又はボア巻きの少なくとも一つで形成され、前記第2強化層は1D又は2Dクロスの少なくとも一つの張りつけで形成され、前記第3強化層は中心軸に対する巻き付け角が $70^{\circ} \sim 90^{\circ}$ の平行巻き又はヘリカル巻きの少なくとも一つで形成される請求項9に記載の単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項12】 前記第1強化層と前記第2強化層と前記第3強化層の組み合わせが、複数組重ねられた請求項11に記載の単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項13】 前記胴部と前記底部の最内層は、炭素繊維クロスの張り付けにより形成されている請求項9に記載の単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項14】 前記炭素繊維強化炭素複合材の表面には、熱分解炭素が含浸されるとともに被覆されている請求項9に記載の単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項15】 シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、

前記炭素繊維を引き揃えて前記底部に掛けられた第1強化層と、前記底部のうち前記胴部に隣接する部分に炭素繊維シートを環状に張りつけた第2強化層と、前記炭素繊維を引き揃えて前記胴部の周方向に沿って巻き付けた第3強化層との多層構造を備え、

前記底部は孔無しの一体である単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項16】 シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、

前記炭素繊維を引き揃えて前記底部に掛けられた第1強化層と、前記底部のうち前記胴部に隣接する部分に炭素繊維シートを環状に張りつけた第2強化層と、前記炭素繊維を引き揃えて前記胴部の周方向に沿って巻き付けた第3強化層との多層構造を備え、

前記炭素繊維強化炭素複合材の表面には、熱分解炭素が含浸されるとともに被覆されている単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項17】 シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材料により形成された単結晶引き上げ用ルツボの製造方法であって、

前記胴部の内径に相当する外径を有し、前記胴部の長さ以上に長い円筒部と、前記円筒部の一端に設けられ、前記底部が嵌まる突出部と、前記円筒部の他端の中心から突出する軸部とを有するマンドレルを用い、マトリッ

3

クス前駆体が含浸された炭素繊維を前記胴部から前記円筒部の前記他端へと斜めに巻き付けられるレベル巻きと、マトリックス前駆体が含浸された前記炭素繊維を前記円筒部の周方向に巻き付けられるバラレル巻きとを含んだワインディングにより第1成形体を得る工程と、前記第1成形体の前記円筒部の前記他端の側を切断して1個のルツボ状の第2成形体を得る工程と、を有する単結晶引き上げ用ルツボの製造方法。

【請求項18】 シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維強化炭素複合材を構成する炭素繊維は、前記底部から前記胴部へと斜めに掛けられ、前記底部の頂点に炭素繊維が集中しないで前記ボウル状の底部の全体に炭素繊維が通るように、頂点からの距離を変えて巻きかけられるレベル巻きと、前記胴部の周方向に巻かれるバラレル巻きとの組み合わせによるワインディングを含んで配設され、前記底部は孔無しで形成されている単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項19】 シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材料により形成された単結晶引き上げ用ルツボの製造方法であって、前記胴部の内径に相当する外径を有し、前記胴部の2個分以上の長さを有する円筒部と、前記円筒部の両端に設けられ、前記底部が嵌まる両端突出部と、前記両端突出部の少なくとも一方の中心から突出する軸部とを有するマンドレルを用い、

マトリックス前駆体が含浸された炭素繊維を前記マンドレルの前記両端突出部に引っ掛かるように斜めに巻き付けるレベル巻きと、マトリックス前駆体を含浸された前記炭素繊維を前記円筒部の周方向に巻き付けられるバラレル巻きとを含んだワインディングにより第1成形体を得る工程と、

前記第1成形体を前記円筒部の中央で切断し、前記底部に前記軸部を通す孔が開いた2個の第2成形体を得る工程と、を有する単結晶引き上げ用ルツボの製造方法。

【請求項20】 シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維強化炭素複合材を構成する炭素繊維は、前記底部から前記胴部へと斜めに掛けられ、前記底部に設けられた孔を回避するレベル巻きと、前記胴部の周方向に巻かれるバラレル巻きとの組み合わせによるワインディングを含んで配設され、前記底部は孔有りて形成されている単結晶引き上げ用ルツボ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

4

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコン、ガリウム又はこれらの化合物の単結晶引き上げ装置に用いられるルツボ及びその製造方法に関わる。特に、炭素繊維強化炭素複合材製のルツボ、及び、フィラメントワインディング法によって炭素繊維強化炭素複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明はチョクラスキー法(CZ法)による半導体単結晶引き上げ装置等に用いられる単結晶引き上げ用ルツボ及びその製造方法に関する。CZ法によるシリコン単結晶の製造には、従来より、シリコンをその内部で溶融するための石英ルツボと、これを収容して外部から支持するための炭素製のルツボが用いられている。石英ルツボは使用中にシリコンの溶融熱を受けて軟化し、その外表面がルツボ内面に密着した状態となる。この状態のまま冷却すると、石英ルツボより熱膨張係数が大きな炭素製のルツボには大きな応力が発生する。

【0003】そこで、このような応力に耐える機械的強度を有し、比較的石英ルツボに近い熱膨張係数を有し、大型化に対応しやすい炭素繊維強化炭素複合材(Carbon Fiber Reinforced Carbon Composite)或いはC/C複合材(C/C Composite)で単結晶引き上げ用ルツボを製造することが提案されている。実公平3-43250号公報は、胴部と底部からなるルツボのうち、胴部のみ又はその全体をC/C複合材で製造することを提案している。その製造方法としては、フィラメントワインディング法を用い、マトリックス前駆体を含浸された炭素繊維をヘリカル状にルツボ状のマンドレルに巻き付けて成形することを提案している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ボウル状に湾曲した底部に滑りが生じないように、ヘリカル状に炭素繊維を巻き付けることは困難であるという問題があった。そのため、底部の巻き付けが不十分になって十分な強度を有する底部を形成することができなかった。

【0005】また、経験的に最も応力が集中するのは、胴部から底部に至る部分であり、全体をフィラメントワインディング法によるC/C複合材で製造することの困難性に鑑み、胴部と底部の境界部分だけをC/C複合材で製造することも提案されている。しかし、この場合の製造方法も、フィラメントワインディング法を用い、マトリックス前駆体を含浸された炭素繊維をバラレル巻き又はヘリカル巻きでルツボ状のマンドレルに巻き付けて成形する方法である。胴部と底部の境界部分だけをC/C複合材で製造することは、胴部と底部の全体をC/C複合材で製造することより優しいが、胴部と底部の境界部分も湾曲しており、この湾曲した部分に滑りを生じないようにバラレル巻き又はヘリカル巻きを行うことは依然として困難であった。その結果、胴部のみならず、底

部まで十分な強度を有するC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを提案することができなかった。

【0006】また、フィラメントワインディング法に用いられるルツボ状のマンドレルは底部の中心と胴部の中心の両端に軸が突設された形状をしている。そのため、胴部と底部の全体をC/C複合材で製造したとしても、底部の中心には孔が残る、この部分を別途のC/C複合材で栓をする必要があった。また、C/C複合材は黒鉛よりポーラスであるため、シリコンと反応するSiC化が生じやすいという問題点もあった。

【0007】本発明は従来の技術のこのような問題点を解決するためになされたものであり、その第1の目的は、シリング状の胴部のみならずボウル状の底部もフィラメントワインディング法で強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを提供することにある。また第2の目的は、フィラメントワインディング法の足らざる部分を炭素繊維シートで補いつつ全体として強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを提供することにある。

【0008】また第3の目的は、ボウル状の底部に孔がなく、底部の全体が強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを提供することにある。また第4の目的は、C/C複合材の表面性状を改善し、SiC化が生じにくいC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを提供することにある。また第5の目的は、シリング状の胴部のみならずボウル状の底部もフィラメントワインディング法で強化された孔無しのC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを簡単且つ確実に製造できる方法を提供することにある。また第6の目的は、シリング状の胴部のみならずボウル状の底部もフィラメントワインディング法で強化された孔有りのC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを効率的に製造できる方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明のうちで請求項1に記載の発明は、シリング状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維を引き揃え、前記胴部を通過するように周方向に沿って巻き付けた周方向強化層と、前記炭素繊維を引き揃え、前記底部に掛けられ前記胴部に至るように軸方向に沿って巻きかけた軸方向強化層とを備えてなることを特徴とする単結晶引き上げ用ルツボである。

【0010】更に、請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の軸方向強化層が、前記底部の中心を覆って設けられ、前記底部は孔無しの一で形成された単結晶引き上げ用ルツボである。また、請求項3に記載の発明は、請求項1に記載の周方向強化層が、バラレル巻き又はヘリカル巻きの少なくとも一つで形成され、請求項1に記載の軸方向強化層がレベル巻き又はポーラ巻きの少なく

とも一つで形成される単結晶引き上げ用ルツボである。ここで、前記バラレル巻き又はヘリカル巻きは、中心軸に対して70°～90°巻き付け角を有し、前記レベル巻き又はポーラ巻きは、中心軸に対して0°～10°の巻き付け角を有する。

【0011】更に、請求項4に記載の発明は、請求項3に記載の周方向強化層と軸方向強化層の組み合わせが、複数組重ねられた単結晶引き上げ用ルツボである。また、請求項5に記載の発明は、請求項1に記載の胴部と底部の最内層が、炭素繊維クロスの張りつけにより形成されている単結晶引き上げ用ルツボである。また、請求項6に記載の発明は、請求項1に記載の炭素繊維強化炭素複合材の表面が、熱分解炭素が含まれるとともに被覆されている単結晶引き上げ用ルツボである。

【0012】また、請求項7に記載の発明は、シリング状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維を引き揃えて巻き付けた周方向の強化層と、前記炭素繊維を引き揃えて前記底部に掛けられた軸方向の強化層との多層構造を備え、前記底部は孔無しの一で形成された単結晶引き上げ用ルツボである。また、請求項8に記載の発明は、シリング状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維を引き揃えて巻き付けた周方向の強化層と、前記炭素繊維を引き揃えて前記底部に掛けられた軸方向の強化層との多層構造を備え、前記炭素繊維強化炭素複合材の表面には、熱分解炭素が含まれるとともに被覆されている単結晶引き上げ用ルツボである。

【0013】また、底部に掛けられ胴部に至る巻きかけによる強化層は、底部の中心で密になるが、胴部に至ると粗になる。胴部の周方向に巻き付けた強化層は、胴部の粗を密に変えるが、前記底部のうち前記胴部に隣接する部分は粗のままになる。そこで、この隣接部分の粗を補うために、請求項9に記載の発明は、周方向巻き付けを延在させることに代わるか又は付け加えて、複数の炭素繊維シートを環状に張りつけた。即ち、請求項9に記載の発明は、シリング状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維を引き揃え、前記底部に掛けられ前記胴部に至るように巻きかけた第1強化層と、前記炭素繊維のシートの複数を、前記底部のうち前記胴部に隣接する部分に環状に張りつけた第2強化層と、前記炭素繊維を引き揃え、前記胴部の周方向に沿って巻き付けた第3強化層とを備えてなる単結晶引き上げ用ルツボである。前記第2強化層の炭素繊維シートには底部に掛けられ胴部に至る巻きかけによる強化層が被せられることが望ましい。

【0014】更に、請求項10に記載の発明は、請求項9に記載の第1強化層が、前記底部の中心を覆って設け

7

られ、前記底部は孔無しの一体で形成された単結晶引き上げ用ルツボである。また、請求項11に記載の発明は、請求項9に記載の第1強化層が、レベル巻き又はボラ巻きの少なくとも一つで形成され、請求項9に記載の第2強化層が、1D又は2Dのシートの少なくとも一つの張りつけで形成され、前記第3強化層がパラレル巻き又はヘリカル巻きの少なくとも一つで形成される単結晶引き上げ用ルツボである。ここで、前記レベル巻き又はボラ巻きは、中心軸に対して $0^{\circ} \sim 10^{\circ}$ の巻き付け角を有し、前記パラレル巻き又はヘリカル巻きは、中心軸に対して $70^{\circ} \sim 90^{\circ}$ の巻き付け角を有する。

【0015】更に、請求項12に記載の発明は、請求項11に記載の第1強化層と第2強化層と第3強化層の組み合わせが、複数重ねられた単結晶引き上げ用ルツボである。また、請求項13に記載の発明は、請求項9に記載の胴部と底部の最内層が、炭素繊維クロス張りの張りつけにより形成されている単結晶引き上げ用ルツボである。また、請求項14に記載の発明は、請求項9に記載の炭素繊維強化炭素複合材の表面が、熱分解炭素が含浸されるとともに被覆されている単結晶引き上げ用ルツボである。

【0016】また、請求項15に記載の発明は、シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維を引き揃えて前記底部に掛けられた第1強化層と、前記底部のうち前記胴部に隣接する部分に炭素繊維シートを環状に張りつけた第2強化層と、前記炭素繊維を引き揃えて前記胴部の周方向に沿って巻き付けた第3強化層との多層構造を備え、前記底部は孔無しの一体であることを特徴とする単結晶引き上げ用ルツボである。また、請求項16に記載の発明は、シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維を引き揃えて前記底部に掛けられた第1強化層と、前記底部のうち前記胴部に隣接する部分に炭素繊維シートを環状に張りつけた第2強化層と、前記炭素繊維を引き揃えて前記胴部の周方向に沿って巻き付けた第3強化層との多層構造を備え、前記炭素繊維強化炭素複合材の表面には、熱分解炭素が含浸されるとともに被覆されていることを特徴とする単結晶引き上げ用ルツボである。

【0017】また、請求項17に記載の発明は、シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材料により形成された単結晶引き上げ用ルツボの製造方法であって、前記胴部の内径に相当する外径を有し、前記胴部の長さ以上に長い円筒部と、前記円筒部の一端に設けられ、前記底部が嵌まる突出部と、前記円筒部の他端の中心から突出する軸部とを有するマンドレルを用い、マトリックス前駆体が含まれた炭素繊維を前記突出部から前記円筒部の前記他端へと斜めに巻き付

8

けられるレベル巻きと、マトリックス前駆体が含まれた前記炭素繊維を前記円筒部の周方向に巻きつけられるパラレル巻きとを含んだワインディングにより第1成形体を得る工程と、前記第1成形体の前記円筒部の前記他端の側を切断して1個のルツボ状の第2成形体を得る工程とを有する単結晶引き上げ用ルツボの製造方法である。また、請求項18に記載の発明は、シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維強化炭素複合材を構成する炭素繊維は、前記底部から前記胴部へと斜めに掛けられ、前記底部の頂点に炭素繊維が集中しないで前記ボウル状の底部の全体に炭素繊維が通るように、頂点からの距離を変えて巻きかけられるレベル巻きと、前記胴部の周方向に巻かれるパラレル巻きとの組み合わせによるワインディングを含んで配設され、前記底部は孔無しで形成されている単結晶引き上げ用ルツボである。

【0018】また、請求項19に記載の発明は、シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材料により形成された単結晶引き上げ用ルツボの製造方法であって、前記胴部の内径に相当する外径を有し、前記胴部の2個分以上の長さを有する円筒部と、前記円筒部の両端に設けられ、前記底部が嵌まる両端突出部と、前記両端突出部の少なくとも一方の中心から突出する軸部とを有するマンドレルを用い、マトリックス前駆体が含まれた炭素繊維を前記マンドレルの前記両端突出部に引っ掛かるように斜めに巻き付けるレベル巻きと、マトリックス前駆体が含まれた前記炭素繊維を前記円筒部の周方向に巻きつけられるパラレル巻きとを含んだワインディングにより第1成形体を得る工程と、前記第1成形体を前記円筒部の中央で切断し、前記底部に前記軸部を通す孔が開いた2個の第2成形体を得る工程とを有する単結晶引き上げ用ルツボの製造方法である。また、請求項20に記載の発明は、シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維強化炭素複合材を構成する炭素繊維は、前記底部から前記胴部へと斜めに掛けられ、前記底部に設けられた孔を回避するレベル巻きと、前記胴部の周方向に巻かれるパラレル巻きとの組み合わせによるワインディングを含んで配設され、前記底部は孔有りで形成されている単結晶引き上げ用ルツボである。

【0019】

【発明の作用及び効果】本発明のうち請求項1に記載の発明によると、周方向強化層がルツボの胴部を押し広げようとする力に対抗し、軸方向強化層がルツボの底部を押し下げようとする力に対抗する。従って、シリンダ状の胴部のみならずボウル状の底部もフィラメントワインディング法で強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。その結果、単結晶引き上げ用

ルツボとして十分な機械的強度を有する。

【0020】本発明のうち請求項2に記載の発明によると、ボウル状の底部に孔がないので、上記請求項1の発明による効果に加えて、更に、底部の全体が強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。本発明のうち請求項3に記載の発明によると、請求項1に記載の発明と同様に、周方向強化層がルツボの胴部を押し広げようとする力に対抗し、軸方向強化層がルツボの底部を押し下げようとする力に対抗する。従って、シリンダ状の胴部のみならずボウル状の底部もフィラメントワインディング法で強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。その結果、単結晶引き上げ用ルツボとして十分な機械的強度を有する。

【0021】本発明のうち請求項4に記載の発明によると、周方向強化層及び軸方向強化層が、複数組重ねられているので、更に、シリンダ状の胴部及びボウル状の底部がフィラメントワインディング法で強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。本発明のうち請求項5に記載の発明によると、上記請求項1の発明による効果に加えて、ルツボの最内層が炭素繊維クロスの張り付けにより形成されているので、石英ルツボとの接触性が向上する。本発明のうち請求項6に記載の発明によると、上記請求項1の発明による効果に加えて、C/C複合材の表面に、熱分解炭素が含浸させられ被覆されているので、耐SiC化が向上する。

【0022】本発明のうち請求項7に記載の発明によると、周方向強化層がルツボの胴部を押し広げようとする力に対抗し、軸方向強化層がルツボの底部を押し下げようとする力に対抗するので、シリンダ状の胴部のみならずボウル状の底部もフィラメントワインディング法によって強化されている。更に、ボウル状の底部に孔がないので、底部の全体が、より強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。その結果、単結晶引き上げ用ルツボとして十分な機械的強度を有する。本発明のうち請求項8に記載の発明によると、周方向強化層がルツボの胴部を押し広げようとする力に対抗し、軸方向強化層がルツボの底部を押し下げようとする力に対抗するので、シリンダ状の胴部のみならずボウル状の底部もフィラメントワインディング法によって強化されている。更に、C/C複合材の表面に、熱分解炭素が含浸させられ被覆されているので、耐SiC化が向上したC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。

【0023】本発明のうち請求項9に記載の発明によると、フィラメントワインディング法によって形成された第1及び第3強化層によってルツボの底部を押し下げようとする力及びルツボの胴部を押し広げようとする力に対抗し、更に、前記第1及び第3強化層によって足らざる部分を炭素繊維シートの張り付けによって形成された

第2強化層で補っている。その結果、第2強化層によって、更に、円周方向が強化されると共に、全体の厚みが揃い、全体として強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。

【0024】本発明のうち請求項10に記載の発明によると、ボウル状の底部に孔がないので、上記請求項9の発明による効果に加えて、更に、底部の全体が強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。本発明のうち請求項11に記載の発明によると、請求項9に記載の発明と同様に、フィラメントワインディング法によって形成された第1及び第3強化層によってルツボの底部を押し下げようとする力及びルツボの胴部を押し広げようとする力に対抗し、更に、前記第1及び第3強化層によって足らざる部分を炭素繊維シートの張り付けによって形成された第1強化層で補っている。その結果、全体として強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。

【0025】本発明のうち請求項12に記載の発明によると、第1、第2、第3強化層が、複数組重ねられているので、更に、全体として強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。本発明のうち請求項13に記載の発明によると、上記請求項9の発明による効果に加えて、ルツボの最内層が炭素繊維クロス of 張り付けにより形成されているので、石英ルツボとの接触性が向上する。本発明のうち請求項14に記載の発明によると、上記請求項9の発明による効果に加えて、C/C複合材の表面に、熱分解炭素が含浸させられ被覆されているので、耐SiC化が向上する。

【0026】本発明のうち請求項15に記載の発明によると、フィラメントワインディング法によって形成された第1及び第3強化層によってルツボの底部を押し下げようとする力及びルツボの胴部を押し広げようとする力に対抗し、更に、前記第1及び第3強化層によって足らざる部分を炭素繊維シートの張り付けによって形成された第2強化層で補っている。更に、ボウル状の底部に孔がないので、底部の全体が、より強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。本発明のうち請求項16に記載の発明によると、フィラメントワインディング法によって形成された第1及び第3強化層によってルツボの底部を押し下げようとする力及びルツボの胴部を押し広げようとする力に対抗し、更に、前記第1及び第3強化層によって足らざる部分を炭素繊維シートの張り付けによって形成された第2強化層で補っている。更に、C/C複合材の表面に、熱分解炭素が含浸させられ被覆されているので、耐SiC化が向上したC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。

【0027】本発明のうち請求項17に記載の発明によると、ルツボ状マンドレルの反動出側のみに軸を突設させたマンドレルを用い、レベール巻きとバラール巻きとを含んでいるので、シリンダ状の胴部のみならずボウル状

11

の底部もフィラメントワインディング法で強化され、且つ、底部に孔の無いC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを簡単且つ確実に製造できる。本発明のうち請求項18に記載の発明によると、レベル巻きとバラレル巻きの組合せによってワインディングされているので、シリンダ状の胴部のみならずボウル状の底部も強化され、且つ、底部に孔が無いので、より底部が強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。

【0028】本発明のうち請求項19に記載の発明によると、一対のルツボ状マンドレルの反鋳出側を突き合わせ状に一体にし、鋳出側に軸を突設したマンドレルを用い、レベル巻きとバラレル巻きとを含んでいるので、シリンダ状の胴部のみならずボウル状の底部もフィラメントワインディング法で強化された底部に孔を有するC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを二個効率良く製造することができる。本発明のうち請求項20に記載の発明によると、レベル巻きとバラレル巻きの組合せによってワインディングされているので、シリンダ状の胴部のみならずボウル状の底部も強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。

【0029】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施例を図面に基づいて説明する。図1において、マンドレル11は、円筒部12と、円筒部12の一端で鋳出する鋳出部13と、円筒部12の他端の中心から突設された軸部14とからなる金属製である。円筒部12はルツボ胴部の内径に相当する外径を有し、ルツボ胴部よりやや長くなっている。鋳出部13はルツボ底部の内側の湾曲形状に沿う湾曲した外周面を有している。このマンドレル11を制御された回転が可能な軸部14によって支持し、マトリックス前駆体が含浸された炭素繊維を供給するデリバリアイ部15を図示のようにマンドレル11の外周に沿って移動させると、ボーラ巻き、バラレル巻き、レベル巻き等のフィラメントワインディングが自在に行える。このとき、円筒部12の他端側の側面に巻き付けられる炭素繊維は捨て巻きとなる。他端側円周部で炭素繊維がすべる事があるので、ピンを設置してズレ止めを行う事がある。

【0030】図2により図1のマンドレルを用いて成形体を得るまでの工程を説明する。マンドレル11の表面に、樹脂等のマトリックス前駆体が含浸された2Dクロス21の一層を織り目が中心軸16に交差するように張りつける(①工程)。この2Dクロス21を最内層とすることにより、内表面がフラットになる。つぎに、フィラメントワインディング法により、樹脂等のマトリックス前駆体を含浸させた炭素繊維をマンドレル11の外周に巻き付ける。まず、鋳出部13の頂点17を通るボーラ巻き22を行う(②工程)。このボーラ巻き22は、中心軸16に対する巻き付け角度が0°となるように巻き付けられるものであって、頂点17の部分に密に集ま

12

る。このボーラ巻き22によって、最内層の2Dクロス21が締めつけられる。つぎに、円筒部12の周方向に沿って巻き付けるバラレル巻き23を行う(③工程)。このバラレル巻き23は、中心軸16に対する巻き付け角度が90°近くとなるように巻き付けられるものであって、ルツボ胴部の周方向強化層を形成する。

【0031】つぎに、鋳出部13のうち円筒部12に隣接する部分に、樹脂等のマトリックス前駆体が含まれた1Dプリプレグ又は2Dクロスのシート25の複数枚を環状に張り合わせる(④工程)。この隣接部分は、ルツボ底部の曲率半径が小さい湾曲部分に相当し、厚み調整の為に張られる。シート25の炭素繊維の並ぶ方向を周方向とすることが好ましい。つぎに、鋳出部13に掛けられ円筒部12に至るレベル巻き26を行う(⑤工程)。このレベル巻き26は、中心軸16に対する巻き付け角度が0°~10°なるように巻き付けられるものであって、ルツボ底部からルツボ胴部に至る軸方向強化層を形成する。このとき、鋳出部13におけるレベル巻き26が頂点17に集中しないように、頂点17からの距離を変えた巻きかけを行い、鋳出部13の大きな曲率半径の湾曲部分の全体に炭素繊維が通るように分散する。上述したバラレル巻き(③工程)とシート張りつけ(④工程)とレベル巻き(⑤工程)の組み合わせにより、マンドレル11の外周に略均一厚みの組み合わせ層が形成される。マンドレル11の外周の成形体が所定厚みになるまで、③~⑤工程による組み合わせ層を複数層重ねる。

【0032】図3により、以上の成形工程(S1)につづく工程を説明する。成形体が巻き付けられたマンドレルのまま乾燥させる。マンドレル外周の成形体に外圧を付与しながら加熱し、マトリックス前駆体の樹脂を熱硬化させる(S2)。そして、図2のA線で成形体をカットすることにより、ルツボ状の一次成形体を得る。ルツボ状一次成形体を不活性ガス中で加熱し、一次炭素化を行う(S3)。更に、ピッチ含浸(S4)と二次炭素化(S5)を必要数繰り返し、含浸による高密度化を行う。所定の密度が得られると、黒鉛化を行う(S6)。ルツボの長さ及びルツボ底部の外周に必要な機械加工を施して(S7)、所定形状となった二次成形体を得る。さらに、不純物を除去する高純度化処理を行い、更に、必要に応じて、CVI(Chemical Vapor Impregnation)により熱分解炭素(Pyrolytic Carbon)を二次成形体表面の細孔に含浸させるとともに、二次成形体表面に被覆させ(S8)、最終製品を得る(S9)。

【0033】このようにして得られた単結晶引き上げ用ルツボの断面が図4に示される。ルツボ1は、シリンダ状の胴部2とボウル状の底部3の一体構造である。底部3は、胴部2に隣接する小さな曲率半径(R1)の湾曲部分4と、底部3の中心軸7の回りを形成する大きな曲率半径(R2)の湾曲部分5とからなっている。また底

13

部3には孔がなく、機械加工による取付座6が形成されている。このようなルツボにあっては、底部3から胴部2にU字状に至る軸方向強化層8と胴部2の外周の周方向強化層9とを有している。このような単結晶引き上げ用ルツボ1に作用する応力の状態が図5に示される。ルツボ1の内部に石英ルツボ31が嵌められ、石英ルツボ31の中に少量のシリコン残渣32が残った状態で冷却される場合と、大きな応力がルツボ1に作用する。まず、シリコン残渣32の表面が固まり、次に底部に接する部分が固まり、やがて内部が固まっていく。ルツボ1は石英ルツボ31より熱膨張係数が大きく、また、シリコンは固体になる時に膨張するので、周方向に突っ張る力a1が発生し、つぎに下方向に突っ張る力a2が発生する。すなわち、胴部2には周方向の引っ張り応力b1以外に、底部3を胴部2から引き剥がそうとする軸方向の応力b2が発生する。周方向の引っ張り応力b1は、図4の周方向強化層9が受け持ち、軸方向の応力b2は、図4の軸方向強化層8が受け持つ。

【0034】図6は、2個取りのマンドレル111を示す。マンドレル111は、右円筒部112Rと、右円筒部112Rの一端で突出する右突出部113Rと、左円筒部112Lと、左円筒部112Lの一端で突出する左突出部113Lと、右突出部113Rの中心から突設された右軸部114Rと、左突出部113Lの中心から突設された左軸部114Lとからなる金属製である。左右円筒部112R、112Lはルツボ胴部の内径に相当する外径を有し、ルツボ胴部の二倍よりやや長くなっている。左右突出部113R、113Lはルツボ底部の内側の湾曲形状に沿った湾曲した外周面を有している。このマンドレル111を、制御された回転が可能な左右軸部114R、114Lによって支持し、マトリックス前駆体

が含浸された炭素繊維を供給するデリバライズ部115を図示するようにマンドレル111の外周に沿って移動させる。

【0035】図7は、2個取りのマンドレル111で成形体を得る工程を示す。マンドレル111の表面に、樹脂等のマトリックス前駆体が含まれた2Dクロス121の一層を繊維が中心軸116に交差するように張りつける(①工程)。つぎに、左右突出部113R、113Lに掛けられ左右円筒部112R、112Lに至るレベル巻き122を行う(②工程)。このレベル巻き122は、中心軸116に対する巻き付け角度が0°~10°なるように巻き付けられるものであって、ルツボ底部からルツボ胴部に至る軸方向強化層を形成する。このとき、左右突出部113R、113Lにおけるレベル巻き122が左右軸部114R、114Lの回りて散らばるような巻きかけを行い、左右突出部113R、Lの全体に炭素繊維が通るようにする。つぎに、左右円筒部112R、112Lの周方向に沿って巻き付けるバラレル巻き123を行う(③工程)。このバラレル巻き123

14

は、中心軸116に対する巻き付け角度が90°近くとなるように巻き付けられるものであって、ルツボ胴部の周方向強化層を形成する。

【0036】つぎに、左右突出部113R、113Lのうち左右円筒部112R、112Lに隣接する部分に、樹脂等のマトリックス前駆体が含まれた1Dアプレグ又は2Dクロスシート125の複数を環状に張り合わせる(④工程)。この隣接部分は、ルツボ底部の曲率半径が小さい湾曲部分に相当し、厚み調整の為に張られる。シート125の炭素繊維の並ぶ方向を周方向とすることが好ましい。上述したレベル巻き(②工程)とバラレル巻き(③工程)きシート張りつけ(④工程)との組み合わせにより、マンドレル111の外周に略均一厚みの組み合わせ層が形成される。マンドレル111の外周の成形体が所定厚みになるまで、②~④工程による組み合わせ層を複数層重ねる。

【0037】このようにして得られたルツボの断面図が図8に示される。ルツボ101がシリンダ状の胴部102とボウル状の底部103の一体構造である点は図4と同様である。底部103の中心には、マンドレル111の左右軸部114R、114Lを通すための孔107が存在している。この孔107は、栓110が挿入されることによって塞がれる。その時、孔107を形成する面と、この面と接触する部分の栓の側面にそれぞれ雄ネジ、雌ネジを加工して栓110を取り付けてもよい。また、孔107を形成する面と、この面と接触する部分の栓の側面とを互いに係合するテーパ状としてもよいし、単にストレートな円筒状と円柱状の面としてもよい。したがって、軸方向強化層108は、孔107を迂回するようなU字状で掛け渡されている。周方向強化層109は図4と同様に胴部102の外周に沿うように配設されている。底部103特に孔107の回りの応力は、図4の孔無しに比較して大きくなるもの、マンドレル111の軸部の存在により、二個取りや効率的なワインディングが可能になる。

【0038】また、孔無しのルツボを二個同時に製作するためには、第1図に示した2個のマンドレル111を第9図(a)及び第9図(b)に示すように、駆動装置20を介して左右対称に連結するとよい。第9図(a)及び第9図(b)において、駆動装置20は左右両方に突き出した回転軸14a、14bを有する。この回転軸14a、14bによって2個のマンドレル111は支持されている。第9図(a)においては、マトリックス前駆体が含まれた炭素繊維を供給するための2個のデリバライズ部15が、駆動装置20を介して点対称に配置されている。そして、それぞれのデリバライズ部15をそれぞれのマンドレル111の外周に沿って移動させると、ローラ巻き、バラレル巻き、レベル巻き等のフィラメントワインディングが自在に行える。第9図(b)においては、マトリックス前駆体が含まれた炭素繊維を供給す

15

るための2個のデリバリアイ部15が、駆動装置20を介して線対称に配置されている。そして、それぞれのデリバリアイ部15をそれぞれのマンドレル11の外周に沿って移動させると、ボーラ巻き、パラレル巻き、レベル巻き等のフィラメントワインディングが自在に行える。

【0039】

【実施例】さらに、具体的実施例について説明する。

【実施例1】図1のマンドレルを使用し、マンドレル表面にトレカT-300 6K 平織りクロス（東レ（株）製）にフェノール樹脂を含浸したものを1層張りつけ、その上にフィラメントワインディングを施した。フィラメントワインディングは、トレカT-300 12K（東レ（株）製）フィラメント6本にフェノール樹脂を含浸させながら、レベル巻き、中心軸に対する巻き付け角が $85^{\circ} \sim 90^{\circ}$ のパラレル巻きを交互に3層づつ巻き付けた。胴部はパラレル巻きとレベル巻きの6層になるが、底部はレベル巻きだけになるので、パラレル巻きを行った後に、底部のうち胴部との隣接部分に、1Dブリブリを扇状に裁断したものを一枚一枚張り合わせて環状にした。これらにより層厚7mmの成形体を得られた。つぎに、オープン中に 100°C で揮発分調整を行ったのち、真空バックを被せて真空引きをしながら、オープンの温度を 200°C まで上げて成形体を熱硬化させた。熱硬化後、マンドレルから取り外し、ルツボ状成形体を得た。つぎに、胴部の真円度を保つために、黒鉛製の変形防止用治具を取付け、電気炉で窒素注入しながら 10°C/hr の昇温で 1000°C まで昇温し、C/C複合材を得た。

【0040】また、ピッチ含浸と焼成を4回繰り返して緻密化を行った。更に最終熱処理として黒鉛製の変形防止用治具を取付けたまま、窒素気流中で 2000°C の熱処理を行った。そのうち、ルツボ底部の機械加工を施し、更に高純度化処理のために、真空炉にセットし、 2000°C まで加熱したのち、塩素ガスを供給し、炉内圧力 10 torr で20時間キープした。更に、熱分解炭素の含浸及び被覆のために、真空炉内にセットし、メタンガスを供給し、炉内圧力 25 torr で100時間キープし、CVI法の熱分解炭素によるC/C複合材の緻密化処理を行い最終製品を得た。このCVI処理によって、C/C複合材のかさ密度は1.6から1.7に上昇し、気孔率が20%から14.5%に下がった。このようにして得られたC/C複合材製のルツボを単結晶引き上げ装置に使用した。単結晶引き上げ操業毎に使い捨てされる石英ルツボ底部に割れが発生し、C/C複合材製のルツボの胴部及び底部共に強度があることが確認された。また、C/C複合材製のルツボの内面についても、熱分解炭素により SiO_2 との反応が抑制されており、30回の操業回数で底部のうち胴部に隣接する部分に多少の損耗が見られただけである。

16

【0041】【実施例2】図7のようなマンドレルを使用し、ルツボ底部に孔が存在すること以外は実施例1と同様である。軽くて堅牢であるというハンドリング性に優れるという点と、 SiO_2 との反応の抑制という点は実施例1と同じである。ただし、実施例1と同じ30回の操業回数で底部の孔の周辺に亀裂の兆候が見られた。

【0042】【比較例1】図7に示すマンドレルを用い、ヘリカル巻きとパラレル巻きのみの組合せでルツボ形状の成形を行った。ヘリカル巻きは、炭素繊維糸がずれてしまい実施例2程に回転軸近傍まで巻き付けることが出来なかった。結果として実施例より底孔の大きなルツボとなった。パラレル巻きはヘリカル巻きと交互に行い、実施例1、2と同様に行った。また、CVI処理も同様に行い、同様な密度増加が得られた。しかし、実際の操業においては、底孔が大きいため毎回軟化した石英ルツボが底孔を塞いでいた栓を押し出す形で変形し、操業後は、必ずと言ってよいくらいルツボ自体が傾いていた。実施例1、2と同じ30回の操業回数では毎回の石英ルツボの変形による応力が大きかったため亀裂が発生していた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施の一つのルツボの成形体を得るためのマンドレルの側面図である。

【図2】本発明実施の一つのルツボの成形体を得るまでの成形工程を示す図である。

【図3】C/C複合材製のルツボの最終製品を得るまでの工程を示すフロー図である。

【図4】C/C複合材製のルツボの最終製品の断面図である。

【図5】C/C複合材製のルツボが応力に耐える様子を示す断面図である。

【図6】二つのルツボの成形体を得るためのマンドレルの側面図である。

【図7】二つのルツボの成形体を得るまでの成形工程を示す図である。

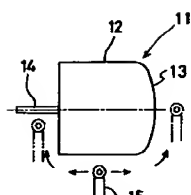
【図8】C/C複合材製のルツボの最終製品の断面図である。

【図9】二つのルツボの成形体を得るためのマンドレル等の配置を示す図である。

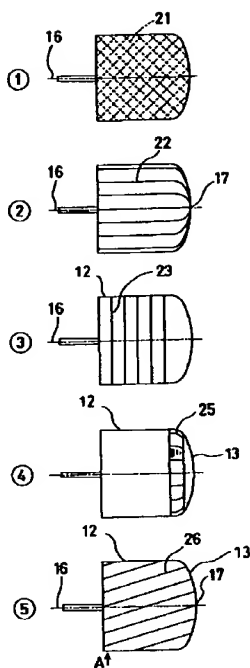
【符号の説明】

- 12 円筒部
- 13 胴部
- 16 中心軸
- 17 頂点
- 21 クロス
- 22 ボーラ巻き
- 23 パラレル巻き
- 25 シート
- 26 レベル巻き

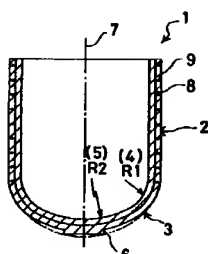
【図1】



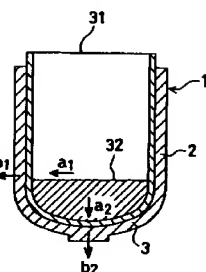
【図2】



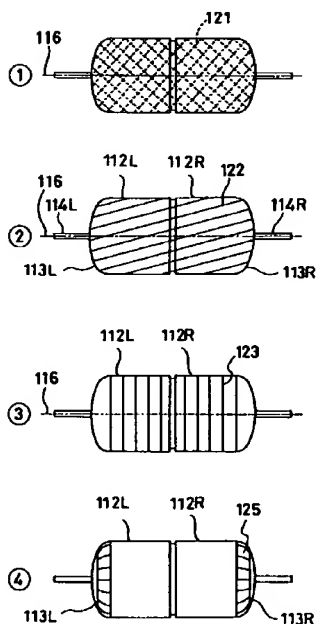
【図4】



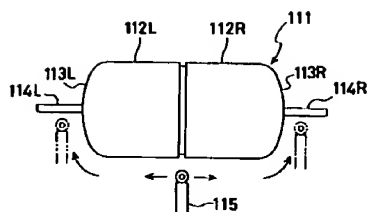
【図5】



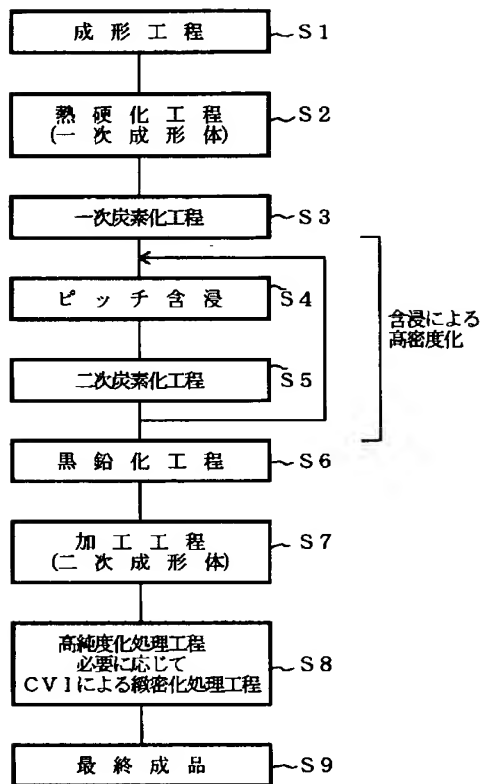
【図7】



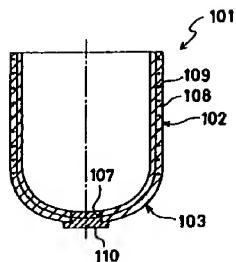
【図6】



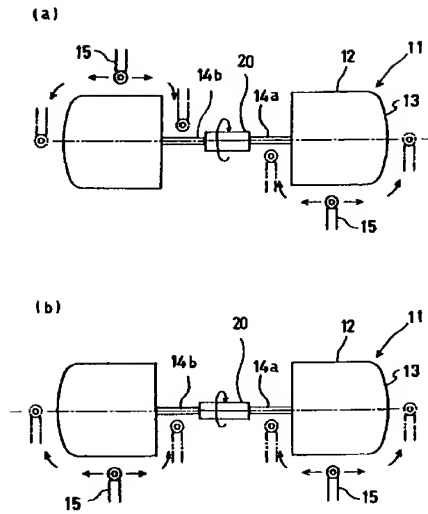
【図3】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 松本 強資
香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋
炭素株式会社大野原技術開発センター内

(72)発明者 石川 智士
香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋
炭素株式会社大野原技術開発センター内



US 20020185061A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication** (10) Pub. No.: **US 2002/0185061 A1****Yamaji et al.**(43) **Pub. Date:****Dec. 12, 2002**(54) **CRUCIBLE MADE OF CARBON
FIBER-REINFORCED CARBON COMPOSITE
MATERIAL FOR SINGLE CRYSTAL
PULLING APPARATUS**(52) **U.S. Cl.** **117/213**(75) **Inventors:** Masatoshi Yamaji, Mitoyo-gun (JP);
Hisanori Nishi, Mitoyo-gun (JP); Yuji
Tomita, Mitoyo-gun (JP); Shingo Bito,
Mitoyo-gun (JP); Toshiyuki Miyatani,
Mitoyo-gun (JP)

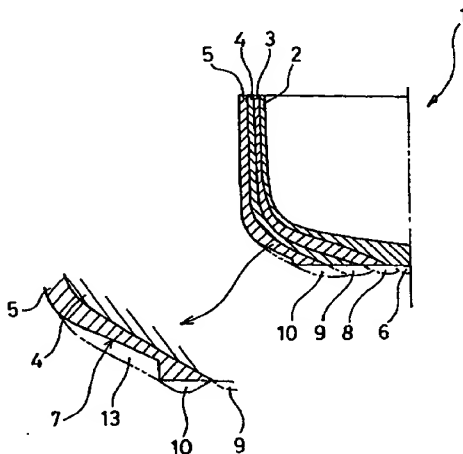
Correspondence Address:

**OBLON SPIVAK MCCLELLAND MAIER &
NEUSTADT PC
FOURTH FLOOR
1755 JEFFERSON DAVIS HIGHWAY
ARLINGTON, VA 22202 (US)**(73) **Assignee:** Toyo Tanso Co., Ltd., Osaka-shi (JP)(21) **Appl. No.:** 10/136,531(22) **Filed:** May 2, 2002(30) **Foreign Application Priority Data**

May 2, 2001 (JP) 2001-134762

Publication Classification(51) **Int. Cl.⁷** **C30B 15/00; C30B 21/06;
C30B 27/02; C30B 28/10;
C30B 30/04**(57) **ABSTRACT**

A crucible 1 made of a C/C composite material for use in single crystal pulling, the crucible 1 having a lateral cylindrical portion 11 and a bottom portion 12 integrally formed as multiple layers wound by a filament winding method, in which the first layer 2 as the innermost crucible layer, among the multiple layers, is wound such that carbon fibers form tracks passing the polar point O at the bottom 12, the second layer 3 wound on the outer surface of the first layer 2 is wound along tracks to form a first outer circular bottom 8 that extends outwardly from about a middle part of a raised portion 6 where the carbon fibers of the first layer 2 are localized to the polar point O, and the third layer 4 and the succeeding layers wound on the outer surface of the second layer 3 are wound respectively along tracks to form outer circular bottoms that extend stepwise outwardly from about the middle parts of the outer surfaces of layers situated inside the respective layers, and the top for the raised portion of the first layer and the top for each of the outer circular bottoms at the bottom of the carbon fibers wound around as the multiple layers are at an substantially identical height, detachment and deformation of carbon fibers during use being suppressed by reducing the machining for the bottom of the crucible after molding.



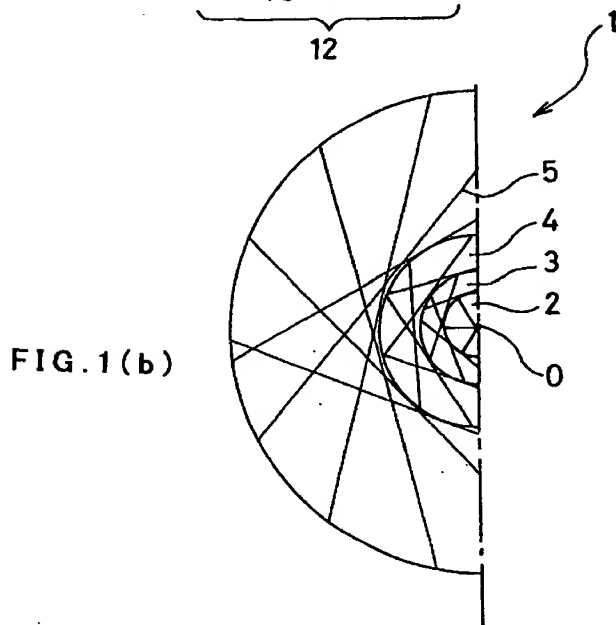
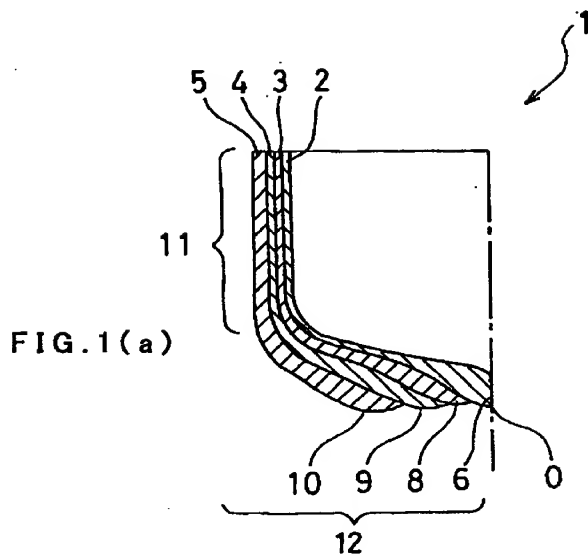


FIG. 2(a)

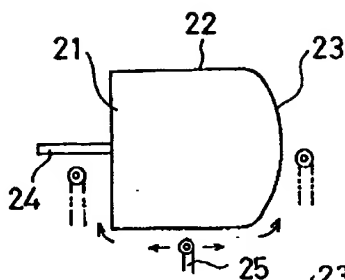


FIG. 2(b)

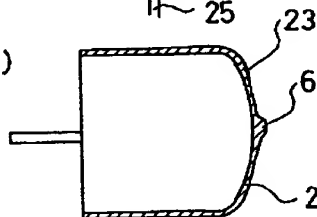


FIG. 2(d)

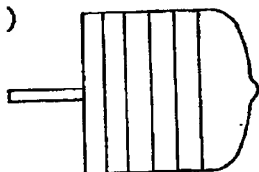


FIG. 2(e)

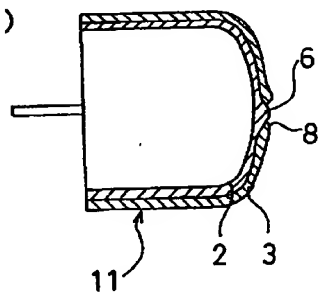


FIG. 2(c)

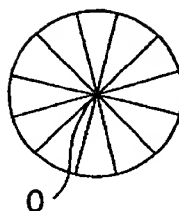


FIG. 2(f)

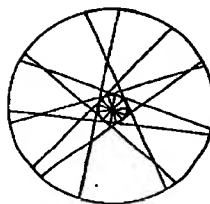


FIG. 3

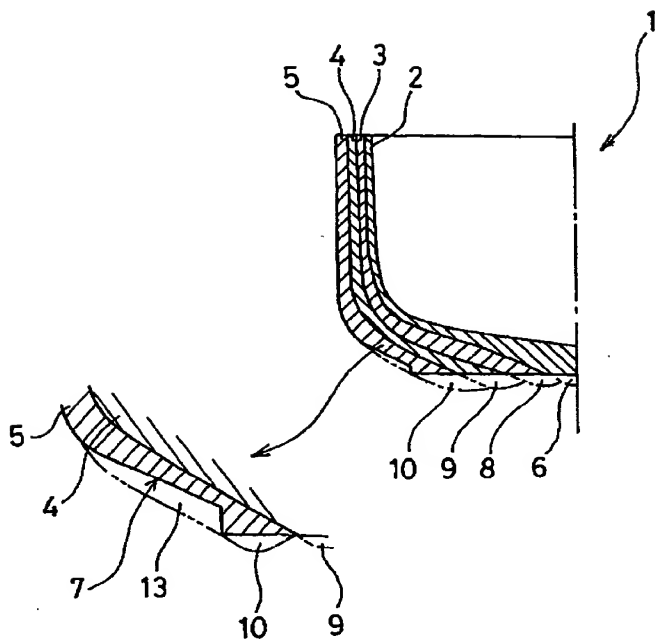


FIG. 4

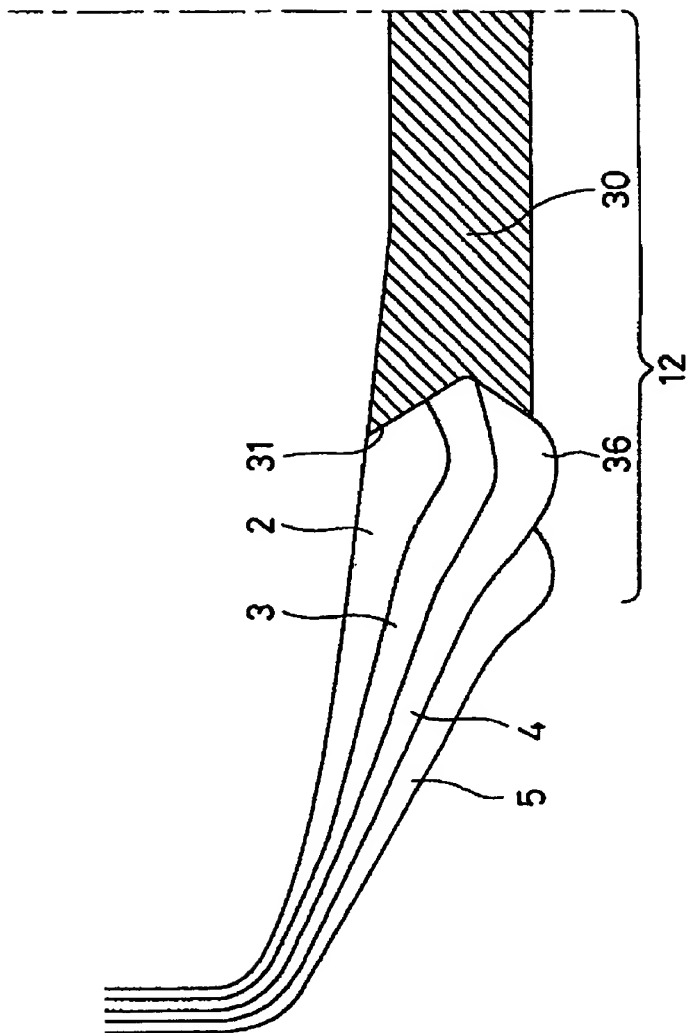


FIG. 5

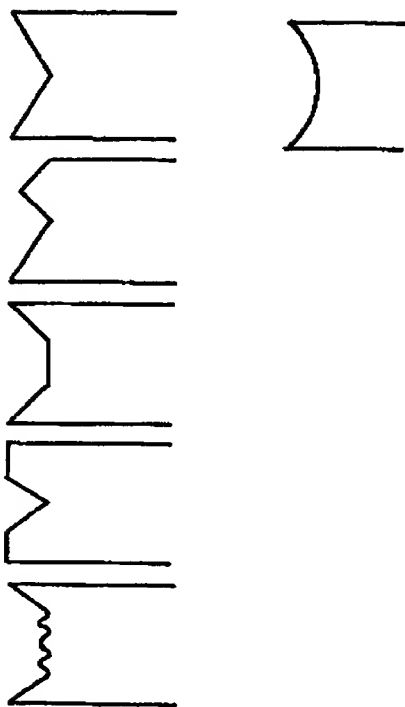


FIG. 6

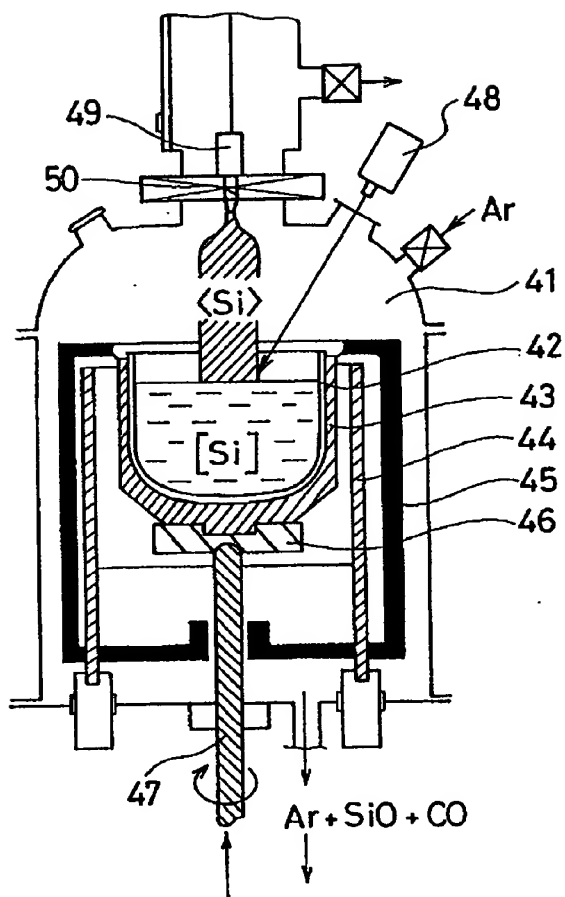
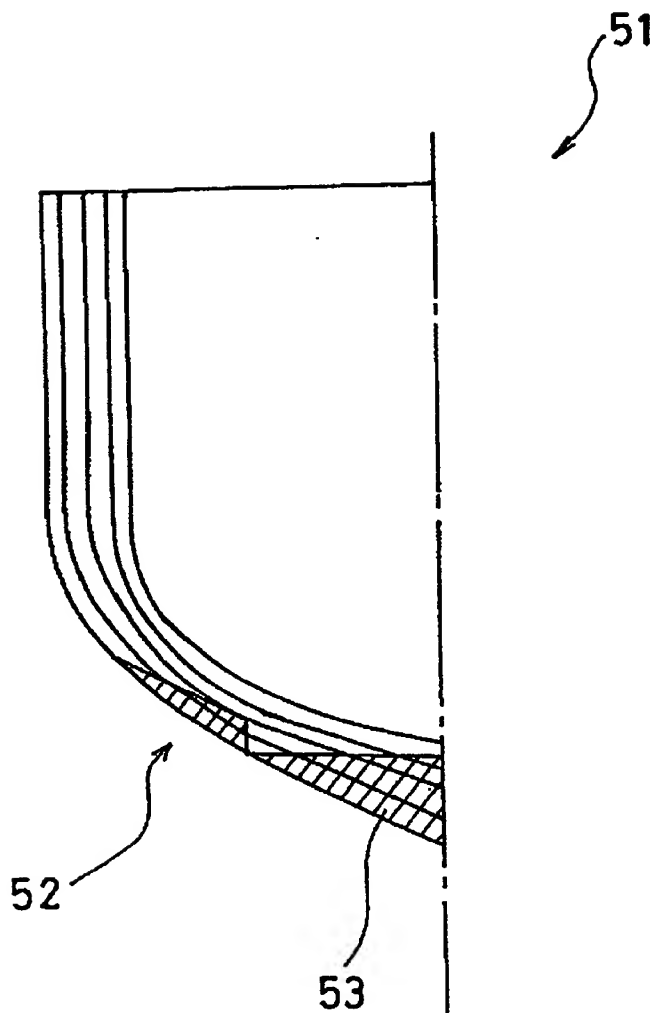


FIG. 7.



CRUCIBLE MADE OF CARBON FIBER-REINFORCED CARBON COMPOSITE MATERIAL FOR SINGLE CRYSTAL PULLING APPARATUS

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0001] 1. Field of the Invention

[0002] This invention concerns a crucible made of carbon fiber-reinforced carbon composite material for use in pulling silicon single crystals apparatus by a Czochralski method (hereinafter referred to as a CZ method).

[0003] 2. Related Art

[0004] In the CZ method, silicon single crystals are formed by pulling up molten silicon in crucibles. For the crucibles, those made of quartz having characteristics of high melting point, high temperature stability and less reactivity with molten silicon have been used. FIG. 6 shows a schematic view of a CZ silicon single crystal pulling apparatus. The outline for the CZ method is to be explained with reference to the drawing.

[0005] In FIG. 6, a quartz crucible 42 filled with polycrystalline silicon is placed at the inside of a crucible 43 in a chamber 41. The crucible 43 is placed on a susceptor 46 and pivoted on a pedestal 47, and situated centrally of the chamber 41. Further, a heater 44 and a temperature keeping cylinder 45 are disposed so as to surround the outer periphery of the crucible 43 to melt the polycrystalline silicon in the quartz crucible 42 by heating. The temperature for the polycrystalline silicon is directly measured by a pyrometer 48, by which temperature is controlled. Then, a seed crystal 50 attached to a seed chuck 49 is immersed in the molten polycrystalline silicon in the quartz crucible 42, and pulled up under rotation in the direction identical with or opposite to that of the crucible 43 to grow silicon single crystals.

[0006] For the production of silicon single crystals by the CZ method, a quartz crucible for melting silicon in the inside and a crucible made of graphite for containing and supporting the quartz crucible from the outside are used. In recent years, since the diameter of the single crystals to be manufactured is increased, the size of the pulling apparatus used in the CZ method is also increased. Correspondingly, the size of the graphite crucible is enlarged and the weight thereof is increased making it difficult for handling. Further, it has also resulted in a problem that the effective processing size in the pulling apparatus is decreased.

[0007] Carbon fiber-reinforced carbon composite material (hereinafter referred to as a C/C composite material) is light in weight compared with the graphite material and has excellent characteristics in various kinds of mechanical strengths. Accordingly, the processing chamber of the apparatus can be used effectively. Further, owing to the reduced weight, handability such as installation to the apparatus is also excellent. In view of the above, the material of furnace components including the crucible used for the single crystal pulling apparatus of a large diameter by the CZ method have now been shifted from graphite to the C/C composite material. The method of manufacturing a crucible made of the C/C composite material mainly includes the following two methods.

[0008] One of them is a method referred to as a filament winding method. In this method, after immersing a carbon

fiber bundle formed by bundling carbon fibers into a binder of low viscosity comprising, for example, a thermosetting resin and a solvent and then winding the carbon fiber bundle deposited with the binder around a mandrel having the shape conforming a crucible thereby forming the same into a required crucible shape. Then, heat setting is conducted, for example, at a temperature of about 100 to 300° C. and the resultant shaped product is carbonized in an inert gas such as N₂ gas at a temperature, for example, of about 1000° C. After the carbonization, a phenol resin, tar pitch or the like is impregnated optionally and then heating is applied at a temperature of 1500° C. or higher to conduct carbonization (graphitization). The crucible obtained by steps described above is heated, for example, in a halogen gas atmosphere at a temperature of about 1500 to 2500° C. to apply a high purity treatment and obtain a crucible comprising a C/C composite material.

[0009] The other is method referred to as a hand layup method. In this method, carbon fiber cloths are appended to the mold of a crucible to manufacture a molded product and then applied with thermosetting, carbonization, graphitization and high pure treatments to obtain a crucible made of a C/C composite material.

[0010] Generally, the C/C composite material is manufactured by combining the filament winding method and the hand layup method.

[0011] By the way, when the crucible 43 is actually used, it is necessary that the bottom thereof is flattened such that it can be placed stably on the susceptor 46 (refer to FIG. 6). For this purpose, as shown in FIG. 7, the bottom 52 of a crucible 51 has been flattened by cutting off a hatched portion 53 in FIG. 7 by machining. In this case, carbon fibers at the crucible bottom 52 are cut. Accordingly, this causes deformation of the crucible bottom 52 by the plastic deformation or the like of the C/C composite material per se or detachment of the carbon fibers. Then, when the crucible bottom 52 is deformed, gaps are formed to the C/C composite material crucible 51 themselves and between the C/C composite material crucible 51 and the susceptor 46 (refer to FIG. 6). SiO gases intrude into the gaps upon pulling operation and react with the crucible to form SiC, thereby resulting in a problem of consuming the crucible. Further, the carbon fibers at the cut portion 53 occasionally suffer from defoliation by the stresses upon deformation.

[0012] This invention has been accomplished for overcoming the foregoing problems and intends to provide a crucible made of a C/C composite material for use in single crystal pulling apparatus that can decrease the amount of machining as less as possible for the bottom of the crucible after forming the crucible by the filament winding method or the like used for single crystal pulling apparatus and suppress detachment or deformation of carbon fibers during use.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0013] For overcoming the foregoing problems, this invention provides a crucible made of a C/C composite material for use in single crystal pulling, the crucible having a lateral cylindrical portion and a bottom portion integrally formed as multiple layers wound by a filament winding method, in which the first layer as the innermost crucible layer, among the multiple layers, is wound such that carbon fibers form tracks passing the polar point at the bottom, the

second layer wound on the outer surface of the first layer is wound along a track to form a first outer circular bottom that extends outwardly from about a middle part of a raised portion where the carbon fibers of the first layer are localized to the polar point, and the third and the succeeding layers wound on the outer surface of the second layer are wound respectively along tracks to form outer circular bottoms that extend stepwise outwardly from about the middle parts of the outer surfaces of layers situated inside the respective layers, and the top for the raised portion of the first layer and the top for each of the outer circular bottoms at the bottom of the carbon fibers wound around as the multiple layers are at an substantially identical height. Further, the top may be flattened by machining.

[0014] According to the crucible made of a C/C composite material of this invention, the bottom of the crucible forms a bottom of a substantially identical height after molding by a filament winding method, which can be placed stably on a susceptor. Further, a flat surface can be formed by machining a portion of the tops for the protrusions on a corrugating surface formed slightly at the bottom to a required minimum extent. Further, when the amount of cutting by machining is restricted to 40% or less, preferably, 30% or less for the thickness of the bottom (thickness for the top of the raised portion of the first layer), the mechanical strength at the bottom is not lowered, detachment or defoliation of the carbon fibers during use is decreased and the deformation of the crucible per se made of the C/C composite material can also be suppressed. This can suppress conversion of the crucible into SiC upon pulling single crystals.

[0015] Further, this invention also provides a crucible made of a C/C composite material for single crystal pulling use, the crucible having a lateral cylindrical portion and a bottom portion formed integrally as multiple layers wound by a filament winding method, in which a substantially disk-shaped or a circular cylindrical bottom central member comprising a carbonaceous material is disposed at a central portion of the bottom, the first layer of the carbon fibers as the innermost crucible layer or plural layers including the second layer and the succeeding layers, among the multiple layers, are wound so as to cover the lateral periphery of the bottom central member along the circumferential surface thereof up to the height substantially identical with the bottom of central member, the respective layers after the layer of the carbon fibers wound up to the height substantially identical with the bottom of the bottom central member are wound along tracks to form outer circular bottoms that extend stepwise outwardly from the layers situated inside of the respective layers, and the tops for the central bottom member and for each of the outer circular bottoms at the bottom of the carbon fibers wound around as the multiple layers are at an substantially identical height.

[0016] As described above, since the bottom central member comprising the carbonaceous material is disposed at the center of the bottom, the stability of the bottom can be improved further. Further, an opening can be formed to the bottom central portion without cutting the crucible-forming carbon fibers.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0017] FIG. 1 is a view showing a lateral cross sectional view and a bottom view for one example of an embodiment of a crucible made of a C/C composite material according to this invention;

[0018] FIG. 2 is a view for explaining a method of manufacturing a crucible made of a C/C composite material of one embodiment according to this invention;

[0019] FIG. 3 is a lateral cross sectional view and a fragmentary enlarged view after machining for one example of an embodiment of a crucible made of a C/C composite material according to this invention;

[0020] FIG. 4 is a lateral cross sectional view and a bottom view for another example of an embodiment of a crucible made of a C/C composite material according to this invention;

[0021] FIG. 5 is a view showing examples of forms for bottom central members used in one embodiment of a crucible made of a C/C composite material according to this invention;

[0022] FIG. 6 is a view for explaining a CZ method; and

[0023] FIG. 7 is a view for explaining the shape of a bottom of an existent crucible made of a C/C composite material.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0024] An embodiment of a crucible made of a C/C composite material according to this invention is to be described with reference to the drawings.

[0025] FIG. 1 shows a crucible 1 made of a C/C composite material according to this embodiment in which (a) is a side cross sectional view and (b) is a bottom view. As shown in FIG. 1, the crucible 1 made of the C/C composite material according to this embodiment has a multi-layered structure in which carbon fiber bundles formed by bundling carbon fibers are wound into four layers comprising a first layer 2 as the innermost layer, a second layer 3 formed on the outer surface thereof a third layer 4 formed on the outer surface of the second layer 3, and a fourth layer 5 formed on the outer surface of the third layer 4.

[0026] As shown in FIG. 1, the carbon fiber bundles forming the first layer 2 are wound so as to form tracks passing the polar point O at the bottom of the crucible 1 made of the C/C composite material. Accordingly, the carbon fiber bundles overlap at the polar point O to form a part of a raised portion 6.

[0027] In the second layer 3, each of the carbon fiber bundles is wound while finely controlling the winding angle on the middle part of the raised portion 6 at the polar point O of the first layer 2 so as to be along a circle-forming track, that is, tangential lines of a circle or in the direction parallel therewith. Accordingly, a first outer circular bottom 8 slightly raised by the overlap of each of the carbon fiber bundles is formed at a portion in contact with the first layer 2 so as to extend outwardly from the middle part of the raised portion 6 at the polar point O. Further, the top of the raised portion of the first outer circular bottom 8 and the top part of the raised portion 6 at the polar point O can be made substantially identical with each other by winding while finely controlling the winding angle as described above.

[0028] The third layer 4 is formed by winding each of the carbon fiber bundles while finely controlling the winding angle so as to be along circle-forming track at a middle part

of the raised portion of the first outer circular bottom 8 that is formed by the second layer 3 on the bottom 12 of the crucible 1 made of the C/C composite material, and a second outer circular bottom 9 is formed so as to extend outwardly from the middle part of the raised portion of the first outer circular part 8. Since the carbon fiber bundles are wound around while finely controlling the winding angle also at the top for the raised portion of the second outer circular bottom 9, it is substantially identical at the height with the top for the raised portion 6 at the polar point O and the top for the raised portion of the first outer circular bottom 8.

[0029] The fourth layer 5 is wound so as to be along a circle-forming track at a middle part of the raised portion 9 of the second outer circular bottom 9 that is formed by the third layer 4 on the bottom 12 of the crucible 1 made of the C/C composite material. In this case, it is formed by winding each of the carbon fiber bundles while finely controlling the winding angle and the third outer circular bottom 10 is formed so as to extend outwardly from the middle part of the raised portion of the second outer circular bottom 9. Since the carbon fiber bundles are wound around while finely controlling the winding angle also for the top of the raised portion of the third outer circular bottom 10, it is substantially identical with the height for the top part of the raised portion 6 at the polar point O, the top for the raised portion of the first outer circular bottom 8 is substantially identical with the top for the raised portion of the second outer circular bottom 9.

[0030] As described above, the carbon fiber bundles forming each of the layers are wound along tracks spaced stepwise each at a substantially equal distance circularly from the polar point O of the crucible bottom 12 while finely controlling the winding angle respectively. Accordingly, the heights of the tops for the raised portion 6 and for each of the outer circular bottoms 8, 9 and 10 formed by the respective layers being overlapped to each other at the crucible bottom 12 are made in a substantially identical height. Accordingly, it can be placed in the susceptor and placed on the CZ apparatus in a stable state with no flat machining for the crucible bottom 12 as in the prior art.

[0031] Then, a method of manufacturing the crucible 1 made of the C/C composite material according to this embodiment is to be explained.

[0032] In FIG. 2(a), a mandrel 21 has a cylindrical portion 22, a bulged portion 23 bulging in a bowl-like shape at one end of the cylindrical portion 22 and a shaft 24 protruded from the center at the other end of the cylindrical portion 22. The cylindrical portion 22 has an outer diameter corresponding to the inner diameter of a lateral body portion 11 of the crucible 1 made of the C/C composite material and is made somewhat longer than the lateral body portion 11 of the crucible 1 made of the C/C composite material. The bulged portion 23 has a curved outer surface conforming the curved shape at the inside of the bottom 12 of the crucible 1 made of the C/C composite material. The mandrel 21 is supported by the shaft 24 capable of rotation under control, and a delivery portion 25 for supplying carbon fiber bundles impregnated with a binder as a matrix precursor is moved along the outer circumference of the mandrel 21. This enables filament winding such as polar winding, parallel winding and level winding optionally. In this case, the carbon fiber bundles wound on the side at the other end of

the cylindrical portion 22 are to be discarded. Since the carbon fiber bundles may sometimes cause slip at the circumferential portion at the other end, pins may be disposed for preventing the deviation of the carbon fiber bundles.

[0033] Then, a step up to the completion of the crucible made of the C/C composite material by using the mandrel 21 is to be explained specifically. Multiple layers of 2D cloths impregnated with a binder as a matrix precursor such as a thermosetting resin are appended (not illustrated) on the surface of the mandrel 21. By the appension of the 2D cloths, the inner surface of the crucible 1 made of the C/C composite material is flattened.

[0034] Then, as shown in the side cross sectional view and the bottom view in each of FIGS. 2(b) and (c), carbon fiber bundles are wound in a polar winding so as to be along tracks passing the polar point O at the bulged portion 23 to form the first layer 2. In this step, the raised portion 6 is formed at the polar point O by overlap of the carbon fiber bundles.

[0035] Then, as shown in FIG. 2(d), parallel winding is applied by winding along the circumferential direction of the cylindrical portion 22. This parallel winding is conducted such that the winding angle relative to the central axis is approximate to 90°, which forms the circumferential strengthening layer for the crucible body portion.

[0036] Then, as shown in FIG. 2(e) and (f) the carbon fiber bundles are wound by a level winding while finely controlling the winding angle along tracks so as to form a circle at the middle part of the raised portion 6 of the first layer 2. Thus, a first outer circular bottom 8 is formed to the outer circumference of the raised portion 6 of the first layer 2. Then, parallel winding is applied to the lateral cylindrical portion 11. Subsequently, the tracks of the carbon fiber bundles wound to the bulged portion 23 of the mandrel 21 are changed such that the diameters for the respective outer circular bottoms 8, 9 and 10 extend stepwise outwardly from the middle parts of the raised portion 6 at the polar point O and the respective outer circular bottoms 8, 9 in order to provide optional number of layers and layer thickness. Then, level winding and the parallel winding to the lateral cylindrical portion 11 are repeated to form a multi-layered molded product of the crucible 1 made of the C/C composite material.

[0037] After the molding steps as described above, the mandrel 21 wound around with the molded body is dried as it is. Then, heating is applied while providing the molded body at the outer circumference of the mandrel 21 with an external pressure to heat-cure the binder as the matrix precursor such as the resin. Then, the molded body is detached from the mandrel 21. Thus, a molded body of a crucible shape is obtained. The molded body is heated and baked to apply carbonization in an inert atmosphere at 800 to 1000° C. Then, the carbonized body is impregnated with pitch or the like and baked at 800 to 1000° C. The steps described above are repeated twice to four times to apply densification. When a predetermined density is obtained, it is heated to 1800 to 2200° C. to conduct graphitization.

[0038] Subsequently, a high purity treatment is applied in a halogen gas atmosphere under a reduced pressure of 10 Pa to 50 kPa to obtain a highly pure product with the ash

content of 20 ppm or less. Then, a pyrolytic carbon is impregnated to the inside through the pores present at the surface by the CVD method, thereby coating the surface.

[0039] The pyrolytic carbon is a graphitized product at high purity and high degree of crystallization obtained by thermally decomposing hydrocarbons, for example, hydrocarbon gases or hydrocarbon compounds of 1 to 8 carbon atoms, particularly, propane having number of carbon atoms of three or a methane gas having a number of carbon atom of 1.

[0040] The CVD method referred to herein is a Chemical Vapor Deposition method, which includes a so-called CVI method of impregnating and precipitating the pyrolytic carbon through the open pores to the inside of the substrate. Then, using the hydrocarbons or hydrocarbon compounds described above, the operation is conducted at a hydrocarbon concentration of 3 to 30%, preferably, 5 to 20% and a entire pressure of 13 kPa or less, preferably, 6 kPa or less. When such an operation is conducted, hydrocarbons form macro carbon compounds near the surface of the substrate by way of dehydrogenation, thermal decomposition and polymerization, they are deposited on the substrate and further undergo dehydrogenating reaction to form a dense pyrolytic carbon layer or which are penetrated and impregnated. The temperature for the precipitation is generally within a wide range from 800 to 2500° C. and it is desirable to precipitate the pyrolytic carbon in a relatively low temperature region of 1300° C. or lower in order to impregnate as deeply as possible. Further, in a case of forming the pyrolytic carbon as far as the inside, it is preferred to set the precipitation time to a long period of 50 hours or more, preferably, 100 hours or more. Further, this enable to form the pyrolytic carbon between each of the fibers thoroughly which contributes to the improvement of the inter-layer shearing strength of the C/C composite material. Further, for improving the degree of impregnation, an isothermal method, a temperature gradient method or a pressure gradient method can be used. Alternatively, a pulsative method of enabling to shorten the time and densification may also be used. Subsequently, a dense pyrolytic carbon may sometimes be coated on the surface. The retention time is controlled so as to provide a desired thickness usually at 1500 to 2200° C. while setting other conditions as described above. The impregnation and coating of the pyrolytic carbon by the CVD method are properly adjusted to the working conditions or the like or the treatment by the CVD method is not adopted depending on the working conditions.

[0041] Carbon fibers to be used have no particular restriction and any of carbon fibers such as PAN type, rayon type or pitch type may be used. In view of the strength that can be adopted in the filament winding method, PAN type carbon fibers are more preferred. In the case of considering the reaction resistance to Si, use of pitch type fibers is preferred. There is also no particular restriction on the diameter of the carbon fibers and 2μm or more of diameter is preferred while considering the prevention of disconnection of fibers upon filament winding. The number of filaments in the carbon fiber bundle used is preferably 1000/bundle or more with a view point of preventing fiber disconnection upon filament winding. The number of filaments can be made, for example, as 1000 to 200,000/bundle.

[0042] The binder forming the matrix precursor has no particular restriction and organic binders such as thermosetting resins including phenol resins and furan resins, and coal-tar pitch may be used.

[0043] The crucible 1 made of the C/C composite material of this embodiment manufactured as described above has the bulk density of 1.4 g/cm³ or more.

[0044] Further, the bottom of the crucible 1 may be cut off at a portion shown by the dotted chain in FIG. 3 conforming the shape of the susceptor 46 of the CZ apparatus (refer to FIG. 6) such that the crucible 1 can be placed reliably on the susceptor 46. As shown in FIG. 3, only the raised portion 6, tops for respective outer circular bottoms 8, 9 and 10 and an a rounded corner 13 of the fourth layer 5 on the crucible bottom 12 are cut off. Since the height is substantially identical at the tops for the raised portion 6 and each of the circular bottoms 8, 9 and 10 by the way of winding as described above, a flat surface can be formed by cutting off the portion by 40% or less, preferably, 30% or less for the thickness of the crucible bottom 12 (thickness for the raised portion 6). Further, by cutting the rounded corner 13 of the fourth layer 5 into a tapered portion 7, stable location in the CZ apparatus is possible. Further, even when deformation should occur by the stresses upon cooling, contact between the crucible and the heater can be avoided.

[0045] As described above, in the C/C composite material crucible according to this invention, the carbon fiber bundles at the bottom are not cut or, in a case of applying machining, less carbon fiber bundles are cut by machining, and detachment of the carbon fibers upon use in the CZ apparatus can be suppressed. Further, since the amount of the machining is small, lowering of the mechanical strength at the bottom of the crucible can also be suppressed and it does not deform even by the thermal stresses exerted repetitively during used in the CZ apparatus. Accordingly, no gaps are formed relative to the susceptor and consumption of the crucible can be suppressed.

[0046] Further, as shown in FIG. 4, in the C/C composite material crucible according to this invention, a substantially disk-like or circular cylindrical bottom central member 30 made of a carbonaceous material can also be disposed at the center of a bottom 12. In this case, for the first layer as the innermost layer of the crucible, the carbon fibers are wound around along a lateral circumferential surface 31 of the bottom central member 30. Then, a second layer 3 wound around the outer surface of the first layer 2 is laminated on the surface of the first layer 2 and wound around along the lateral circumferential surface 31 of the bottom central member 30. Further, a third layer 4 is laminated on the surface of the second layer 3, wound around so as to cover the lateral circumferential surface 31 of the bottom central member 30 and wound around so as to be at a substantially identical height with the bottom of the bottom central member 30 to form a raised portion 36. Then, each of the layers after the third layer 4 is wound along a track forming the outer circular bottom which extends stepwise outwardly from each of the layers that are situated inside of the respective layers. Then, the tops for the raised portions 36 of respective outer circular bottoms are at a substantially identical height. Accordingly, the crucible can be placed stably on the susceptor without machining the tops. In addition, an aperture may be fabricated to the bottom central

member 30. Since the aperture is formed to the portion of the bottom central member 30, it is not necessary to cut the carbon fibers that form the crucible 1, which can greatly save the manufacturing cost. Further, provision of the bottom central member 30 enables to decrease the portion of cutting the crucible forming carbon fibers as less as possible. The number of layers of the carbon fibers wound around so as to cover the lateral circumferential surface 31 for the bottom central member 30 are properly adjusted to the working conditions.

[0047] The shape for the bottom central member 30 is not restricted to that shown in FIG. 4 but may be in various shapes as shown in FIG. 5. Further, the shape is not restricted to those shown in FIG. 5 where the lateral circumferential surface is shaped into a concave configuration but it may be formed in a protruded configuration contrary to those shown in FIG. 5.

EXAMPLE 1

[0048] Using the mandrel 21 shown in FIG. 2, TOREKA T-300 3K (manufactured by Toray Co.) plain weave cloth impregnated with a phenol resin was appended by three layers to the surface of the mandrel 21, on which filament winding was applied. Filament winding was conducted by polar winding using six filaments of TOREKA T-300 12K (manufactured by Toray Co.) while impregnating a phenol resin and such that they formed tracks passing through the polar point O of the bulged portion 23 of the mandrel 21 and cover the entire surface thoroughly. Then, a parallel winding was applied at a winding angle to the central axis of 85° to 90° to form the first layer 2. Then, a second layer 3 was formed to the outer surface of the first layer 2. In this case, level winding was conducted using six filaments of TOREKA T-300 12K (manufactured by Toray Co.) while impregnating the phenol resin such that they passed through the tracks to define 60 mm of the inner diameter for the first outer circular bottom 8. Then, parallel winding was applied with a winding angle relative to the central axis of 85° to 90° to form the second layer 3. Level winding was applied to the outer surface of the second layer 3 using six filaments of TOREKA T-300 12K (manufactured by Toray Co.) while impregnating a phenol resin such that they passed through the tracks to define 100 mm of the inner diameter for the second outer circular bottom 9. Then, parallel winding was conducted at a winding angle of 85° to 90° relative to the central axis to form the third layer 4. Level winding was conducted to the outer surface of the third layer 4 using six filaments of TOREKA T-300 12K (manufactured by Toray Co.) while impregnating the phenol resin such that they passed through the tracks define 140 mm inner diameter for the third outer circular bottom 10. Then, parallel winding was applied at a winding angle relative to the central axis of 85° to 90° to form a fourth layer 5, thereby forming a molded product with the thickness of 2 mm for each of the layers for the lateral cylindrical portion 11, the outer diameter of 470 mm and the thickness of the bottom 12 of 20 mm. Then, the molded product was heat cured in the oven. After thermosetting, it was detached from the mandrel 21 to obtain a crucible shape molded product. Then, the temperature was elevated to 1000°C . to obtain a C/C composite material. Further, pitch impregnation and baking were repeated twice to conduct densification. In addition, as the final heat treatment, it was heated under a reduced pressure to 2000°C . to apply graphitization.

[0049] The molded product obtained by way of the steps described above was machined at the bottom 12 as shown in FIG. 3. In this case, only the dotted chain portion shown in the figure, that is, only the tops for the raised portion 6 and for each of the outer circular bottoms 8, 9 and 10 were machined. The cutting amount by machining was 5% for the thickness of the crucible bottom 12. After machining, a high purity treatment was further applied in a halogen gas atmosphere under a reduced pressure at 2000°C . Subsequently, impregnation and coating treatments with pyrolytic carbon were applied by a CVD method to obtain a final product. The bulk density of the crucible 1 made of the C/C composite material was increased to 1.58 g/cm^3 by the CVD treatment. The thus obtained crucible 1 made of the C/C composite material was placed in a CZ apparatus and a test for pulling single crystals in an actual apparatus was conducted.

EXAMPLE 2

[0050] A crucible was manufactured in the same manner as in Example 1 except for setting the cutting amount by machining for the crucible bottom 12 to 30% for the thickness of the crucible bottom 12 to obtain a crucible made of a C/C composite material, which was placed in the CZ apparatus and a test for pulling up single crystals in an actual apparatus was conducted in the same manner as in Example 1.

EXAMPLE 3

[0051] A crucible was manufactured in the same manner as in Example 1 except for setting the cutting amount by machining for the crucible bottom 12 to 40% for the thickness of the crucible bottom 12 to obtain a crucible made of a C/C composite material, which was placed in the CZ apparatus and a test for pulling single crystals in an actual apparatus was conducted in the same manner as in Example 1.

COMPARATIVE EXAMPLE 1

[0052] Using the mandrel 21 shown in FIG. 2, TOREKA T-300 3K (manufactured by Toray Co.) plain weave cloth impregnated with a phenol resin was appended by three layers to the surface of the mandrel 21, on which filament winding was applied. Filament winding was conducted using six filaments of TOREKA T-300 12K (manufactured by Toray Co.) while impregnating a phenol resin by polar winding and parallel winding with the winding angle at 85° to 90° relative to the central axis, alternately, as shown in FIG. 5, repetitively, to the same thickness as in Example 1. The body portion had a mixed layer by parallel winding and polar winding but the bottom was formed only by polar winding. Then, the molded product was heat cured in an oven. After heat curing, the molded product was detached from the mandrel 21 to obtain a molded product of a crucible-shape. Then, temperature was elevated up to 1000°C . to obtain a C/C composite material. Further, densification was conducted by twice repeating the pitch impregnation and baking. In addition, it was heated under a reduced pressure at 2000°C . as the final heat treatment to conduct graphitization. Then, machining was conducted so as to obtain the same shape as that in Example 1. In this case, the cutting amount by machining was 50% for the thickness of the crucible bottom 12. Subsequently, a high purity treatment and a CVD treatment were conducted in the same

manner as in Example 1 to form a crucible made of a C/C composite material, which was located in the CZ apparatus and a test of pulling single crystals in an actual apparatus was conducted.

COMPARATIVE EXAMPLE 2

[0053] A crucible was manufactured in the same manner as in Example 1 except for changing the cutting amount by machining for the crucible bottom 12 to 45% for the thickness of the crucible bottom 12 to form a crucible made of a C/C composite material, which was located in the CZ apparatus and a test for pulling up single crystals in an actual apparatus was conducted in the same manner as in Example 1 to Example 3, and Comparative Example 1.

[0054] Table 1 shows the result for the test in the actual apparatus in Example 1 to Example 3 and Comparative Example 1 and Comparative Example 2, collectively.

TABLE 1

| times | State of crucible after use for 30 Remarks | Amount of cutting* % | |
|-----------------|--|--|----|
| Example 1 | No abnormality | No abnormality after use for 100 times | 5 |
| Example 2 | No abnormality | Bottom deformed slightly after use for 100 times | 30 |
| Example 3 | No abnormality | Bottom deformed slightly after use for 50 times | 40 |
| Comp. Example 1 | Deformed at the bottom | Gap formed between crucible and receiving tray | 50 |
| Comp. Example 2 | Deformed at the bottom | Gap formed between crucible and receiving tray | 45 |

*The amount of cutting shows the ratio assuming the thickness at the crucible bottom being as 1

[0055] As shown in Table 1, in the crucible of Example 1, deformation of the crucible and detachment of the carbon fibers were not observed even after conducting the pulling treatment for 100 times. Further, in the crucible of Example 2, the crucible bottom deformed somewhat after conducting the pulling up treatment for 100 times. Further, in the crucible of Example 3, the crucible bottom deformed somewhat after conducting pulling up treatment for 50 times. On the other hand, in the crucible of Comparative Example 1, the crucible bottom deformed somewhat, and gaps were formed between the crucible and the receiving tray after the pulling up treatment for 30 times. Further, in the crucible of Comparative Example 2, the crucible bottom deformed somewhat, and gaps were formed between the crucible and susceptor after pulling up treatment for 30 times in the same manner as in Comparative Example 1.

[0056] As has been described above, according to this invention, the height can be made substantially identical for the raised portion at the polar point and the tops for each of the outer circular bottoms formed by each of the layers, by extending the tracks along which the carbon fiber bundles

are wound in the polar winding by the filament winding method stepwise substantially in proportion. Therefore, in the machining for flattening the crucible bottom, the cutting amount can be reduced to 40% or less and it is possible to prevent lowering by machining of the mechanical strength at the crucible bottom. Accordingly, when the crucible is used in the CZ apparatus, it is free from deformation by thermal stresses exerting repetitively and a crucible made of the C/C composite material of long endurance life can be obtained.

What is claimed is:

1. A crucible made of a carbon fiber reinforced carbon composite material for use in single crystal pulling, the crucible having a lateral cylindrical portion and a bottom portion integrally formed as multiple layers wound by a filament winding method, in which the first layer as the innermost crucible layer, among the multiple layers, is wound such that carbon fibers form tracks passing the polar point at the bottom, the second layer wound on the outer surface of the first layer is wound along a track to form a first outer circular bottom that extends outwardly from about a middle part of a raised portion where the carbon fibers of the first layer are localized to the polar point, and the third and the succeeding layers wound on the outer surface of the second layer are wound respectively along tracks to form outer circular bottoms that extend stepwise outwardly from about the middle parts of the outer surfaces of layers situated inside the respective layers, and the top for the raised portion of the first layer and the top for each of the outer circular bottoms at the bottom of the carbon fibers wound around as the multiple layers are at an substantially identical height.

2. A crucible made of a carbon fiber reinforced carbon composite material for single crystal pulling use as defined in claim 1, wherein the top is flattened by machining.

3. A crucible made of a carbon fiber reinforced carbon composite material for single crystal pulling use, the crucible having a lateral cylindrical portion and a bottom portion formed integrally as multiple layers wound by a filament winding method, in which a substantially disk-shaped or a circular cylindrical bottom central member comprising a carbonaceous material is disposed at a central portion of the bottom, the first layer of the carbon fibers as the innermost crucible layer or plural layers including the second layer and the succeeding layers, among the multiple layers, are wound so as to cover the lateral periphery of the bottom central member along the circumferential surface thereof up to the height substantially identical with the bottom of central member, the respective layers after the layer of the carbon fibers wound up to the height substantially identical with the bottom of the bottom central member are wound along tracks to form outer circular bottoms that extend stepwise outwardly from the layers situated inside of the respective layers, and the tops for the central bottom member and for each of the outer circular bottoms at the bottom of the carbon fibers wound around as the multiple layers are at an substantially identical height.

* * * * *

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 mai 2001 (31.05.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/38255 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C04B 35/83,
35/80, C30B 15/12, C23C 16/04

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/03275

(22) Date de dépôt international:
24 novembre 2000 (24.11.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/14766 24 novembre 1999 (24.11.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US):
SNECMA MOTEURS [FR/FR]; 2, boulevard du Général
Martial Valin, F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): GEORGES,
Jean-Michel [FR/FR]; 96, rue des Linas, F-33290 Blan-
quefort (FR). BENETHUILIERE, Daniel [FR/FR]; 16,
allée de Baunine, F-33160 Saint Médard en Jalles (FR).
PHILIPPE, Eric [FR/FR]; 20, avenue Victoria, F-33700
Mérignac (FR).

(74) Mandataires: JOLY, Jean-Jacques etc.; Cabinet Beau de
Loménie, 158, rue de l'Université, F-75340 Paris Cedex 07
(FR).

(81) États désignés (national): JP, KR, US.

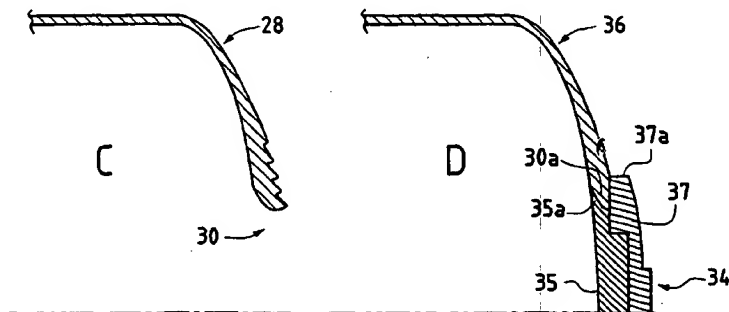
(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, TR).

Publiée:
— Avec rapport de recherche internationale.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR MAKING A BOWL IN THERMOSTRUCTURAL COMPOSITE MATERIAL IN PARTICULAR FOR
A MONOCRYSTALLINE SILICON PRODUCING INSTALLATION

(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION D'UN BOL EN MATERIAU COMPOSITE THERMOSTRUCTURAL, NOTAM-
MENT POUR UNE INSTALLATION DE PRODUCTION DE SILICIUM MONOCRISTALLIN



(57) Abstract: The invention concerns a method for making a bowl (36) in composite material consisting of a fibrous reinforcement densified by a matrix which consists in producing a filament winding of a preform (28) having an axial passage (20) at the bottom, densifying the preform by vapour phase chemical infiltration and closing the passage with a plug (34). Prior to densification, the preform can be rigidified. A final step of vapour phase chemical infiltration can be carried out after the plugging phase.

(57) Abrégé: La fabrication du bol (36) en matériau composite formé d'un renfort fibreux densifié par une matrice comprend la réalisation par bobinage filamentaire d'une préforme (28) présentant un passage axial (30) au niveau du fond, la densification de la préforme par infiltration chimique en phase vapeur et l'obturation du passage par un bouchon (34). Avant densification, la préforme peut être consolidée. Une étape finale d'infiltration chimique en phase vapeur peut être réalisée après mise en phase du bouchon.

Abstract

Titre de l'invention

Procédé de fabrication d'un bol en matériau composite thermostuctural, notamment pour une installation de production de silicium monocristallin.

5 Domaine de l'invention

L'invention concerne la fabrication de bols en matériau composite thermostuctural. Un domaine d'application de l'invention est plus particulièrement la fabrication de bols destinés à recevoir des creusets contenant du métal fondu, tel que du silicium.

- 10 Par matériau composite thermostuctural, on entend un matériau comprenant un renfort fibreux en fibres réfractaires, par exemple en fibres de carbone ou de céramique, densifié par une matrice réfractaire, par exemple en carbone ou en céramique. Les matériaux composites carbone/carbone (C/C) et les matériaux composites à matrice
- 15 céramique (CMC) sont des exemples de matériaux composites thermostucturaux.

Arrière-plan de l'invention

- 20 Un procédé bien connu de production de silicium monocristallin, destiné plus particulièrement à la fabrication de produits semi-conducteurs, consiste à faire fondre du silicium dans un creuset, à mettre en contact avec le bain de silicium liquide un germe de cristal ayant l'arrangement cristallin désiré, pour initier la solidification à partir du silicium contenu dans le creuset, avec l'arrangement cristallin voulu, et à
- 25 tirer mécaniquement hors du creuset un lingot de silicium monocristallin ainsi obtenu. Ce procédé est connu sous l'appellation procédé Czochralski, ou procédé "CZ".

- 30 Le creuset contenant le silicium fondu est habituellement en quartz (SiO_2). Le creuset est placé dans un bol qui est généralement en graphite, étant noté qu'il a été aussi proposé de le réaliser au moins partiellement en matériau composite C/C. Le bol repose par son fond sur un support. A cet effet, le fond du bol doit être usiné, notamment pour former une portée de centrage et une zone d'appui. En outre, dans l'application considérée, les impératifs de très haute pureté impliquent de
- 35 faire appel à des matières premières pures, à des procédés non polluants et à des procédés de purification à l'état final ou à un état intermédiaire de

fabrication du bol. Pour les produits carbonés (tels que graphite ou composites C/C), des procédés de purification par traitement à haute température (plus de 2000°C) sous atmosphère neutre ou réactive (par exemple halogène) sont connus et utilisés de façon courante.

5 Les pièces en graphite utilisées comme bols sont fragiles. Elles sont souvent réalisées en plusieurs parties (architecture en "pétales") et ne peuvent retenir le silicium fondu en cas de fuite du creuset. Ce problème de sécurité devient de plus en plus critique avec l'augmentation de taille des lingots de silicium tirés, donc l'accroissement de la masse de
10 silicium liquide. Par ailleurs, les bols en graphite ont généralement une faible durée de vie et une épaisseur, donc aussi un encombrement important. L'utilisation de pièces en matériau composite C/C, qui ne présentent pas ces inconvénients et présentent en particulier de meilleures propriétés mécaniques, est préférable.

15 La fabrication d'une pièce en matériau composite C/C ou plus généralement en matériau composite thermostuctural, comprend habituellement la réalisation d'une préforme fibreuse ayant une forme correspondant à celle de la pièce à réaliser et constituant le renfort fibreux du matériau composite, et la densification de la préforme par la matrice.

20 Des techniques couramment utilisées pour réaliser des préformes sont le bobinage filamentaire consistant à enrouler des fils sur un mandrin ayant une forme correspondant à celle de la préforme à réaliser, le drapage consistant à superposer des couches ou strates de texture fibreuse bidimensionnelle sur une forme adaptée à la forme de la
25 préforme à réaliser, les strates superposées étant éventuellement liées entre elles par aiguilletage ou par couture, et encore le tissage ou tricotage tridimensionnel.

La densification de la préforme peut être réalisée de façon bien connue par voie liquide ou par voie gazeuse. La densification par voie
30 liquide consiste à imprégner la préforme - ou à pré-imprégner les filaments ou strates qui la constituent - par un précurseur de la matrice, par exemple une résine précurseur de carbone ou de céramique, et à transformer le précurseur par traitement thermique. La densification par voie gazeuse, ou infiltration chimique en phase vapeur, consiste à placer
35 la préforme dans une enceinte et à admettre dans l'enceinte une phase gazeuse précurseur de la matrice. Les conditions notamment de

température et de pression sont ajustées pour permettre à la phase gazeuse de diffuser au sein de la porosité de la préforme et, au contact des fibres, de former sur celles-ci un dépôt du matériau constitutif de la matrice par décomposition d'un constituant de la phase gazeuse ou réaction entre plusieurs constituants.

Dans le cas de pièces ayant une forme relativement complexe, telle que celle d'un bol, une difficulté particulière réside dans la fabrication d'une préforme fibreuse ayant la forme correspondante.

Une autre difficulté réside dans l'obtention d'une densification raisonnablement simple et rapide, notamment dans le cas de bols de grandes dimensions. Or, pour l'industrie des semi-conducteurs, il existe un besoin de lingots de silicium de diamètres de plus en plus grands, ce qui impose la fourniture de creusets et bols de support de dimensions adaptées.

Objet et résumé de l'invention

L'invention a pour but de proposer un procédé de fabrication d'un bol en matériau composite thermostuctural qui permette de surmonter ces difficultés, tout en restant simple et économique.

Conformément à l'invention, le procédé comprend les étapes qui consistent à :

- réaliser par bobinage filamenteux une préforme de bol présentant un passage axial au niveau du fond,
- densifier la préforme de bol par infiltration chimique en phase vapeur, et
- obturer le passage par un bouchon.

La réalisation d'une préforme de bol présentant un passage axial présente deux avantages. D'une part, la préforme peut être réalisée par bobinage filamenteux sans difficultés excessives. Il en serait autrement si une préforme de bol complète devait être obtenue par bobinage filamenteux. D'autre part, lors de la densification de la préforme par infiltration chimique en phase vapeur, la présence d'un trou axial favorise l'écoulement de la phase gazeuse et par là-même, la densification.

De préférence, on réalise une préforme de bol rigidifiée ou consolidée, avant la densification par infiltration chimique en phase

vapeur. De façon en soi connue, une préforme de bol consolidée est réalisée par densification partielle d'une structure fibreuse ayant la forme désirée, la densification partielle étant au moins suffisante pour donner à la préforme une tenue lui permettant d'être manipulée. La densification

5 partielle peut être réalisée par voie liquide, avec imprégnation par un précurseur du matériau constitutif de la matrice du matériau composite et transformation du précurseur par traitement thermique, ou par voie gazeuse.

La préforme peut être consolidée par imprégnation par un

10 précurseur de carbone, par exemple choisi parmi les résines phénoliques, furaniques, époxy et polyimides, et transformation du précurseur.

La réalisation de la préforme consolidée comprend avantageusement la réalisation d'un bobinage au moyen d'un fil imprégné par ledit précurseur.

15 Deux préformes consolidées peuvent être réalisées simultanément sur un mandrin ayant une forme correspondant à celle de deux parties de bol en regard, en réalisant le bobinage filamentaire sur le mandrin, et en tronçonnant le bobinage réalisé, dans sa partie médiane.

La densification de la préforme par infiltration chimique en

20 phase vapeur permet d'obtenir une matrice de carbone qui présente la continuité nécessaire pour éviter une pollution de l'installation de production de silicium monocristallin par des particules issues des fibres ou d'un coke de résine formé sur les fibres pour consolider la préforme. Une matrice de carbone obtenue par infiltration chimique en phase vapeur

25 présente aussi une meilleure tenue à la corrosion au contact du creuset en quartz à température élevée.

Avantageusement, la préforme de bol consolidée est réalisée à partir de fil exempt de traitement de surface, tel que, par exemple, une oxydation ménagée par voie électrochimique ou autre. Le fil est

30 notamment un fil en carbone. L'absence de traitement de surface, généralement prévu sur les fils du commerce pour apporter des fonctions de surface favorisant la liaison avec les matrices organiques, contribue à une meilleure stabilité dimensionnelle en évitant l'apparition de contraintes internes lors de l'élaboration du matériau composite.

35 Selon une autre particularité du procédé, il comporte une étape consistant à réaliser une étape finale d'infiltration chimique en phase

vapeur après obturation du passage par le bouchon, celui-ci étant de préférence en matériau composite thermostuctural. L'étape finale d'infiltration peut comprendre la formation d'une phase de matrice de nature différente de celle précédemment formée lors des étapes de consolidation de la préforme de bol et de densification subséquente. Ainsi, dans le cas d'une préforme densifiée par du carbone, l'étape finale d'infiltration peut consister à déposer une phase de matrice céramique, par exemple en carbure de silicium. Une telle phase externe de matrice apporte une protection du matériau composite vis-à-vis de l'oxydation.

Avantageusement, le bol est soumis à un traitement de purification et stabilisation à haute température, de préférence à une température supérieure à 2200°C. La purification peut être réalisée sous atmosphère de chlore, comme cela est bien connu pour le graphite. Elle permet d'évacuer des impuretés susceptibles de polluer le silicium dans le cas de l'utilisation du bol comme support de creusets contenant du silicium pour fabriquer des lingots de silicium monocristallin.

Un tel traitement de purification pourrait être réalisé au stade de la préforme de bol consolidée. Le traitement thermique contribue alors en outre à éviter des variations dimensionnelles lors de la suite du processus de fabrication. Dans la mesure où le bouchon d'obturation du fond du bol aura subi également un traitement de purification, la réalisation d'une purification après infiltration chimique en phase vapeur pourrait alors ne pas être nécessaire.

Un revêtement de protection pourra être formé au moins du côté intérieur du bol. Un tel revêtement peut être en carbone pyrolytique, ou pyrocarbone, obtenu par dépôt chimique en phase vapeur, ou en céramique, par exemple carbure de silicium (SiC) obtenu également par infiltration chimique en phase vapeur. On pourra en variante munir la face intérieure du bol d'une couche de protection, par exemple en composite C/C.

Breve description des dessins

L'invention sera mieux comprise à la description plus détaillée faite ci-après en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une demi-vue en coupe très schématique montrant un bol en matériau composite utilisé comme support de creuset dans une installation de production de lingots de silicium ;

- la figure 2 est un diagramme montrant des étapes successives d'un premier mode de mise en oeuvre d'un procédé conforme à l'invention ; et

- les figures 3A à 3D sont des demi-vues en coupe qui montrent les étapes successives de réalisation d'un bol en matériau composite selon le procédé de la figure 2.

10

Description détaillée de modes de réalisation

Comme déjà indiqué, le domaine d'application de l'invention est plus particulièrement la réalisation de bols en matériau composite thermostructural pour le support de creusets dans des installations de production de lingots de silicium monocristallin.

15

La figure 1 montre très schématiquement un tel bol en matériau composite, par exemple en matériau composite C/C, qui supporte un creuset 5, généralement en quartz. Le bol 1 repose sur un support annulaire formé par une bague 2 montée à l'extrémité d'un arbre 3 en formant avec celui-ci un décrochement 4. Le bol a une partie de fond 1a et une partie de pourtour 1b ayant une portion sensiblement cylindrique qui se raccorde à la partie de fond par une portion à profil arrondi. La partie de fond du bol 1 est usinée pour former une portée de centrage correspondant au décrochement 4 et une surface d'appui sur la bague 2.

20

Après remplissage du creuset par du silicium, l'ensemble est placé dans un four et la température dans le four est portée à une valeur suffisante pour provoquer la liquéfaction du silicium. A cette température, le creuset se ramollit et épouse la forme du bol. Un germe présentant l'arrangement cristallin désiré est ensuite amené au contact du bain de silicium puis extrait lentement en formant une colonne entre le germe et le bain. Un lingot est ainsi tiré à faible vitesse, jusqu'à une longueur pouvant être de 1 à 2 m.

25

30

Ce procédé de fabrication de lingots de silicium est bien connu et ne fait pas partie de l'invention, de sorte qu'une description plus détaillée n'est pas nécessaire.

35

Par leur capacité à conserver des bonnes propriétés mécaniques et une bonne stabilité dimensionnelle aux températures élevées, les matériaux composites thermostrostructuraux conviennent particulièrement pour la réalisation de bols destinés à cette application.

5 Dans la description qui suit, on envisage la réalisation de bols en matériaux composites C/C à renfort fibreux en fibres de carbone et matrice en carbone ou au moins essentiellement en carbone. L'invention englobe aussi la réalisation de bols en matériaux composite de type CMC, à renfort fibreux en fibres en céramique (par exemple en fibres SiC) et à
10 matrice également céramique (par exemple également en SiC), les technologies d'élaboration des CMC étant bien connues.

Le renfort fibreux est réalisé à partir de fils tels que disponibles dans le commerce mais exempts de traitement de surface habituellement prévu pour apporter des fonctions de surface favorisant la liaison avec
15 une matrice organique lorsque ces fils sont utilisés pour former des matériaux composites de type fibres/résine non destinés à des applications à des températures élevées. L'absence de fonctions de surface permet d'éviter des contraintes internes lors du processus de fabrication du matériau composite avec le procédé de l'invention.

20 Un premier mode de mise en oeuvre d'un procédé de fabrication de bol en matériau composite sera maintenant décrit en référence aux figures 2 et 3A à 3D.

Une première étape 10 du procédé (figure 2) consiste à fournir un mandrin 12 (figure 3A). Celui-ci a une forme correspondant à celle de
25 deux parties de pourtour de bols à réaliser placés tête-bêche. A ses extrémités axiales, le mandrin est complété par des bagues 14 qui présentent un évidement annulaire 16 formé dans leur surface extérieure, à leur périphérie.

Le mandrin 12 et les bagues 14 sont par exemple métalliques.
30 L'ensemble est monté et immobilisé axialement sur un axe 18 qui passe à travers des passages centraux des bagues 14 et est relié à un moteur d'entraînement en rotation (non représenté).

Une deuxième étape 20 du procédé consiste à réaliser un bobinage filamentaire sur le mandrin 12.

35 Le bobinage 22 est réalisé au moyen d'un fil pré-imprégné par un précurseur liquide du carbone, par exemple une résine phénolique.

Aux extrémités axiales du mandrin, le bobinage s'étend jusqu'à réaliser un bobinage partiel des bagues 14 au niveau des évidements 16. Le bobinage est poursuivi jusqu'à atteindre l'épaisseur désirée pour les préformes correspondant aux parties de pourtours de bols situées tête-bêche (figure 3B). Les bagues 14 facilitent l'arrêt du bobinage filamenteux aux extrémités axiales de celui-ci. Les bagues 14 pourraient être réalisées d'une seule pièce avec le mandrin 12. Pour éviter une trop grande épaisseur de bobinage au niveau des zones d'extrémité du mandrin où le diamètre décroît relativement fortement, le bobinage peut comporter plusieurs chignons 24', 24'', étagés sur des diamètres différents.

Après bobinage, l'ébauche 26 formée par le bobinage 22, et supportée par le mandrin 12, est placée en étuve pour réaliser la polymérisation de la résine phénolique imprégnant le fil de bobinage (étape 30 du procédé).

A l'étape suivante 40, l'ébauche 26 est tronçonnée radialement en son milieu pour obtenir deux demi-coques 28 qui sont retirées du mandrin 12 (figure 3C), chacune présentant un passage axial 30.

Chaque demi-coque 28 est alors traitée thermiquement (étape 50) pour réaliser une carbonisation de la résine phénolique et obtenir une préforme de bol consolidée comprenant un passage axial 30 au niveau du fond. La consolidation du bobinage filamenteux consiste en une densification par la matrice carbone issue de la transformation de la résine phénolique. On obtient une préforme partiellement densifiée, c'est-à-dire présentant une porosité résiduelle accessible, tout en ayant une tenue suffisante pour être manipulée.

Ensuite, la préforme de bol purifiée est placée dans une enceinte pour subir une étape de densification chimique en phase de vapeur (étape 60 du procédé). La densification est réalisée pour combler au moins partiellement la porosité résiduelle de la préforme consolidée par du carbone pyrolytique. Celui-ci est obtenu de façon bien connue en soi à partir d'une phase gazeuse contenant un hydrocarbure, tel que du méthane ou gaz naturel, constituant le précurseur du carbone.

Plusieurs préformes de bol peuvent être densifiées simultanément à l'intérieur d'une même enceinte. A cet effet, les préformes sont disposées les unes au-dessus des autres, en étant alignées axialement et en ménageant entre elles des intervalles dans

lesquels la phase gazeuse peut circuler. Un procédé d'infiltration chimique en phase vapeur avec flux dirigé de la phase gazeuse, tel que décrit dans le brevet US 5 904 957, peut être utilisé.

L'étape 60 d'infiltration chimique en phase vapeur contribue non seulement à compléter la densification de la préforme, mais aussi à former une matrice continue ayant une microstructure contrôlée et capable de bloquer au sein du matériau d'éventuelles particules de carbone des fibres ou grains de coke de résine de consolidation, de sorte qu'une pollution éventuelle par ces particules ou grains lors de l'utilisation du bol est évitée. Par rapport à une matrice carbone obtenue par voie liquide, la matrice carbone obtenue par infiltration chimique en phase vapeur présente en outre une meilleure tenue à la corrosion au contact d'un creuset en quartz à température élevée.

L'étape suivante 70 du procédé consiste à réaliser un usinage dans la partie de fond du bol afin d'y fixer un bouchon 34 pour obturer le passage 30 (figure 3D). Dans l'exemple illustré, le bouchon 34 est réalisé en deux pièces 35, 37 par exemple en matériau composite C/C (étape 80), ayant subi si nécessaire une étape de purification du carbone. La pièce 35 a une forme de coupelle ayant un pourtour en forme de lèvre 35a s'appuyant sur le rebord du passage 30, du côté intérieur du bol tandis que la pièce 37, également en forme de coupelle a un rebord 37a s'appuyant sur le rebord du passage 30 du côté extérieur. La liaison entre les pièces 35 et 37 peut être réalisée par vissage, la pièce 35 présentant une partie centrale en saillie qui est vissée dans un logement de la pièce 37. Les pièces 35 et 37 enserrant le rebord 30a de l'ouverture 30. Les pièces 35 et 37 constitutives du 34 en matériau composite C/C peuvent être réalisées par tout procédé connu. Par exemple, des préformes sont formées par superposition de strates bidimensionnelles en forme de disques en fibres de carbone. Les strates, par exemple en tissu, sont liées entre elles par aiguilletage ou par couture. Une densification par une matrice en carbone est ensuite réalisée par une voie liquide ou par infiltration chimique en phase vapeur.

Après montage du bouchon 34 (étape 90), une nouvelle étape finale 100 de densification d'une phase finale de matrice en carbone obtenue par infiltration chimique en phase vapeur peut être réalisée afin de parfaire l'assemblage du bouchon 34 avec la partie de fond de la

préforme 28 et compléter la densification de cette dernière. Un bol 36 en matériau composite C/C est alors obtenu prêt à être utilisé, éventuellement après un usinage final de finition de la partie de fond et du bouchon 34.

- 5 L'étape suivante 110 du procédé consiste à réaliser une purification du carbone du bol obtenu lorsque, pour l'application envisagée, le bol à réaliser doit être exempt d'impuretés. Il en est ainsi pour des installations de tirage de silicium monocristallin destiné à la fabrication de produits semi-conducteurs, le silicium devant être
- 10 initialement non contaminé par des impuretés. La purification du carbone peut être obtenue par traitement thermique à une température comprise de préférence entre 2200°C et 3000°C, par exemple égale à environ 2400°C, sous une atmosphère non oxydante, par exemple sous une atmosphère de chlore, et à une pression de préférence inférieure à
- 15 100 kPa, par exemple égale à environ 10 kPa. Un tel traitement thermique sous chlore est bien connu en soi pour la purification du graphite. Ce traitement thermique réalise aussi une stabilisation dimensionnelle de la préforme de bol consolidée. En variante, la purification pourrait être réalisée au stade de la préforme de bol consolidée, après l'étape 50.
- 20 Dans la mesure où le bouchon 34 aura aussi subi une purification, l'étape finale de purification, après infiltration chimique en phase vapeur, pourra être omise.

- Dans le cas où le bol est destiné à recevoir un creuset en quartz, il peut être souhaitable de protéger le bol vis-à-vis d'une érosion
- 25 provoquée par une réaction chimique entre le quartz (SiO_2) et le carbone du bol à la température d'utilisation du creuset. Dans le cas de tirage de silicium monocristallin, le creuset est en effet porté à une température d'environ 1600°C à laquelle le quartz se ramollit, flue en épousant la forme de bol de support, et a tendance à être réactif.

- 30 Une protection peut être obtenue en formant au moins du côté intérieur du bol un revêtement de protection (étape 120). Le revêtement de protection peut être en carbone pyrolytique, ou pyrocarbone, obtenu par dépôt chimique en phase vapeur, ou en céramique, par exemple carbure de silicium (SiC), obtenu également par infiltration en phase
- 35 vapeur. De façon bien connue en soi, un dépôt SiC peut être obtenu par

dépôt chimique en phase vapeur à partir d'une phase gazeuse contenant un précurseur de SiC tel que le MTS (méthyltrichlorosilane).

Le revêtement de protection peut être formé dans la continuité de l'étape finale 100 de densification, avant le traitement thermique final
5 éventuel de purification.

En variante, une protection du bol peut être réalisée en interposant entre le bol et le creuset une couche intercalaire épousant la forme du bol, par exemple une couche de protection en composite thermostuctural tel qu'un composite C/C obtenu par densification d'une
10 préforme fibreuse formée de feutre de carbone ou de strates bidimensionnelles en fibres de carbone.

La figure 1 montre une telle couche de protection 6 garnissant la face intérieure du bol 1. Cette couche de protection est consommable, un re-garnissage du bol étant effectué périodiquement.

15 Bien que l'on ait envisagé ci-avant le bobinage d'une ébauche permettant de réaliser simultanément deux ébauches de bol, il va de soi que les ébauches de bol pourront être fabriquées individuellement.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un bol en matériau composite thermostructural formé d'un renfort fibreux densifié par une matrice,
5 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à :
 - réaliser par bobinage filamenteux une préforme de bol (28) présentant un passage axial (30) au niveau du fond,
 - densifier la préforme de bol par infiltration chimique en phase vapeur, et
 - 10 - obturer le passage par un bouchon (34).
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on réalise une préforme de bol consolidée avant infiltration chimique en phase vapeur.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2,
15 caractérisé en ce que la préforme de bol (28) consolidée est réalisée par bobinage d'un fil imprégné par un précurseur dudit matériau constitutif de la matrice et transformation du précurseur par traitement thermique.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la préforme de bol (28) consolidée est réalisée par bobinage d'un fil
20 imprégné par un précurseur de carbone et transformation du précurseur.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le précurseur de carbone est choisi parmi les résines phénoliques, furaniques, époxy et polyimides.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3, 4 et 5,
25 caractérisé en ce que l'on réalise simultanément deux préformes consolidées, en réalisant le bobinage sur un mandrin (12) ayant une forme correspondant à celle de deux parties de pourtour de bol tête-bêche, et en tronçonnant le bobinage réalisé (22), dans sa partie médiane.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6,
30 caractérisé en ce que la préforme de bol est réalisée à partir de fil exempt de traitement de surface apportant des fonctions de surface.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la préforme de bol est réalisée à partir de fil en
35 carbone.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le bol est soumis à un traitement de purification et stabilisation à haute température.

5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'un traitement de purification et stabilisation à haute température est réalisé à un stade de préforme de bol consolidée.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que le traitement de purification et stabilisation est réalisé à une température supérieure à 2200°C.

10 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la densification de la préforme de bol est réalisée par formation d'une matrice en carbone.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le bouchon (34) est réalisé en deux parties (35,37) assemblées l'une à l'autre en enserrant le rebord du passage axial de la préforme.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le passage (30) est obturé par un bouchon (34) en matériau composite thermostuctural.

20 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il comporte une étape consistant à réaliser une étape finale d'infiltration chimique en phase vapeur après obturation du passage (30) par le bouchon (34).

25 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'étape finale d'infiltration chimique en phase vapeur comprend la formation d'une phase de matrice céramique.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la phase de matrice céramique est en carbure de silicium.

30 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que l'on forme un revêtement de protection au moins sur la face intérieure du bol.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'on forme un revêtement de protection en pyrocarbone.

35 20. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'on forme un revêtement de protection en carbure de silicium.

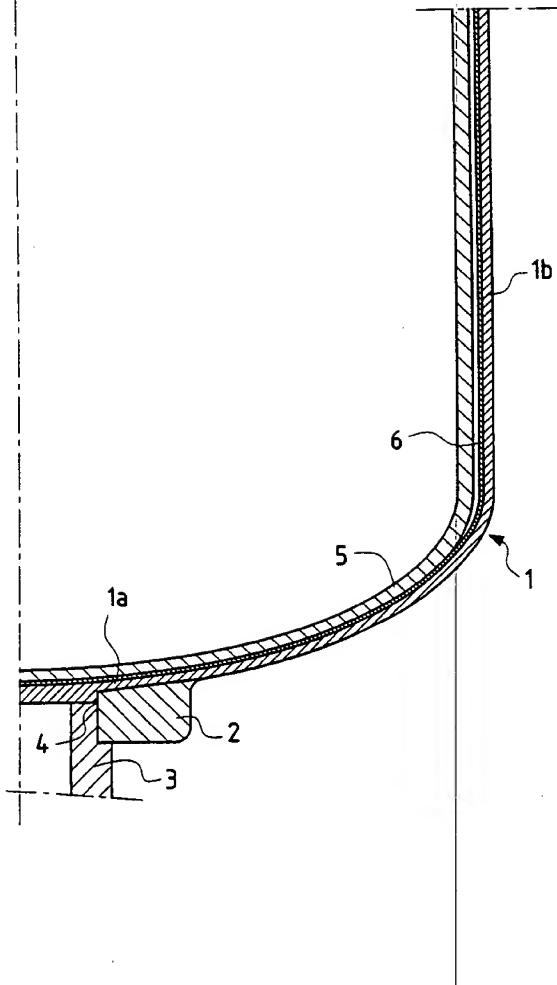
21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que l'on munit la face intérieure du bol d'une couche de protection.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que la
5 couche de protection est en matériau composite thermostuctural.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que plusieurs préformes de bol consolidées sont densifiées simultanément par infiltration chimique en phase vapeur.

1/3

FIG.1



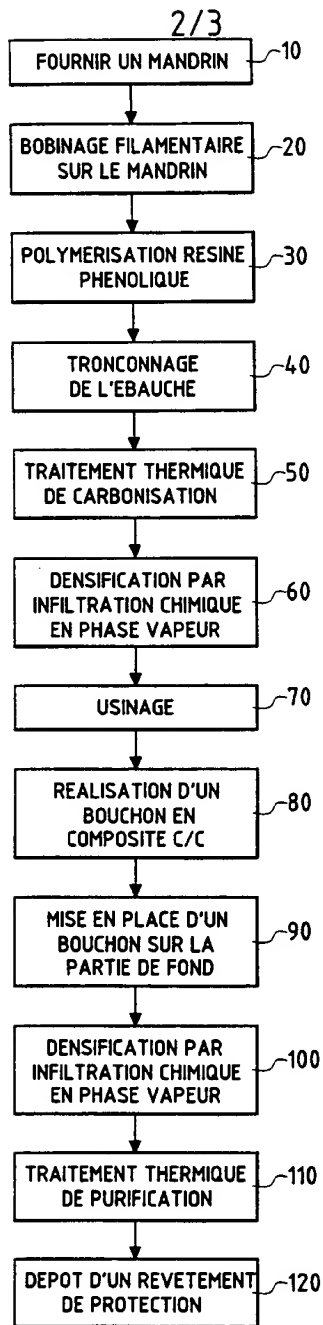
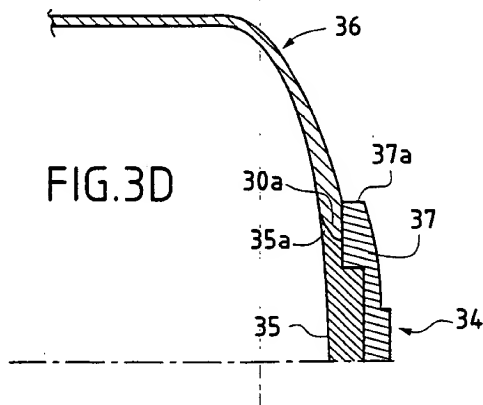
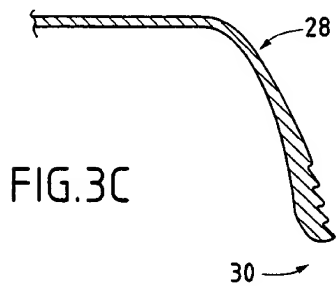
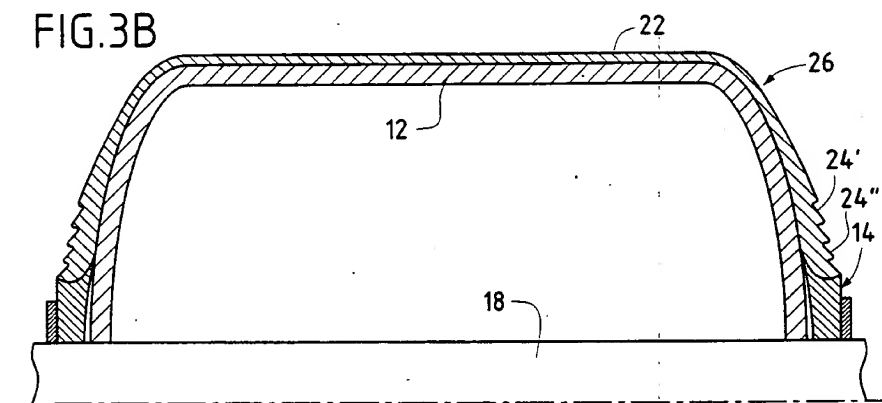
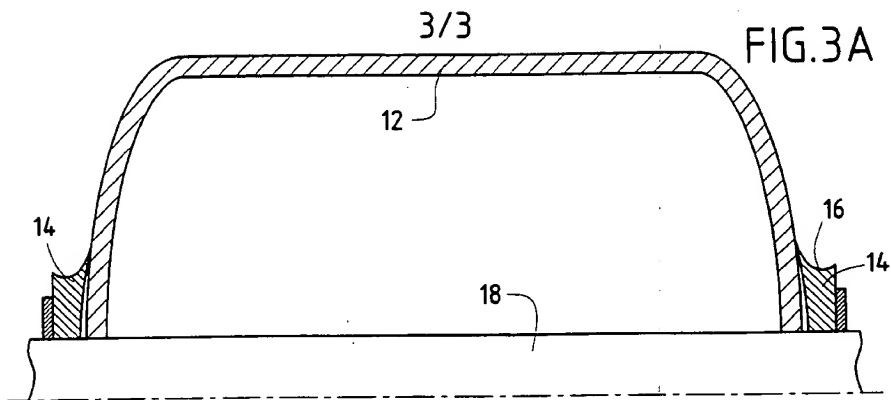


FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/FR 00/03275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B35/83 C04B35/80 C30B15/12 C23C16/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B C30B C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | US 5 904 957 A (F. CHRISTIN ET AL.) 18 May 1999 (1999-05-18) cited in the application claims 1,5-7 | 1-23 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 January 2001

Date of mailing of the international search report

06/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hauck, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/03275

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5904957 A | 18-05-1999 | FR 2733254 A | 25-10-1996 |
| | | CA 2218317 A | 24-10-1996 |
| | | DE 69603593 D | 09-09-1999 |
| | | DE 69603593 T | 24-02-2000 |
| | | EP 0821744 A | 04-02-1998 |
| | | WO 9633295 A | 24-10-1996 |
| | | JP 11503795 T | 30-03-1999 |
| <hr/> | | | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar internationale No

PCT/FR 00/03275

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C04B35/83 C04B35/80 C30B15/12 C23C16/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C04B C30B C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
|-------------|--|-------------------------------|

| | | |
|---|--|------|
| A | US 5 904 957 A (F. CHRISTIN ET AL.) 18 mai 1999 (1999-05-18) cité dans la demande revendications 1,5-7 ----- | 1-23 |
|---|--|------|

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 janvier 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/02/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2250 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hauck, H

Renseignements relatifs au .membres de familles de brevets

PCT/FR 00/03275

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US 5904957 A | 18-05-1999 | FR 2733254 A | 25-10-1996 |
| | | CA 2218317 A | 24-10-1996 |
| | | DE 69603593 D | 09-09-1999 |
| | | DE 69603593 T | 24-02-2000 |
| | | EP 0821744 A | 04-02-1998 |
| | | WO 9633295 A | 24-10-1996 |
| | | JP 11503795 T | 30-03-1999 |